

Opinnäytetyö (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikka

Laboratoriotekniikka

2014

Tomi Keipi

# NÄYTTEENOTON KEHITTÄMINEN YARAN SIILINJÄRVEN TEHTAILLA



TURUN AMMATTIKORKEAKOULU  
TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Tomi Keipi

## NÄYTTEENOTON KEHITTÄMINEN YARAN SIILINJÄRVEN TEHTAILLA

Poistokaasujen pitoisuusmittauksia tehdään nykyisin online-mittauksina, jotka antavat mahdollisuuden muuttaa prosessia saatujen analyysitulosten perusteella. Opinnäytetyössä selvitettiin Yaran Siilinjärven tehtailla poistokaasupiipussa sijaitsevan näytteenoton ongelmia, sen edustavuutta sekä luotettavuutta. Tavoitteena oli kahden samantyyppisen mittaustekniikan vertailu keskenään. Vertailun pohjalta haluttiin kehittää nykyistä mittausten menetelmää toimivammaksi.

Työssä verrattiin Siilinjärven tehtaan näytteenotinta Uudenkaupungin tehtaan vastaavaan. Siilinjärven näytteenotto-sondi toimii liikkuvalla tekniikalla, kun taas Uudenkaupungin tehtailla näytteenotto-sondi on kiinteätoiminen. Näytteenottimen liikettä haluttiin verrata kiinteästi sijoitettuun näyttesondiin. Työn aikana tehtyjen virtaus- ja pitoisuusmittausten avulla selvitettiin virtausprofiilia ja pitoisuuksia poistokaasupiipun eri kohdissa. Tulosten avulla pyrittiin päättämään edustavan näytteenoton sijaintipaikka poistokaasupiipun sisällä.

Virtausmittausten lisäksi vertailtiin poistokaasupiippujen rakenteellisia eroja teknisten piirustusten avulla. Mittausta häiritsevien tekijöiden tiedostaminen auttaisi valitsemaan poistokaasupiipusta näytteenottimelle optimaalisen paikan. Tätä varten seurattiin standardia (SFS-EN 13284-1, pienten hiukkaspitoisuuksien määrittäminen), jossa oli ohjeet ja mitat edustavaa näytteenottoa varten poistokaasukanavissa. Lannoitetehtaan prosessin tarkastelussa keskityttiin selvittämään prosessissa syntyviä ympäristölle haitallisia kaasuja. Työssä verrattiin keskenään myös erilaisia mittausten menetelmiä sekä tarkasteltiin teoreettisia päästölaskentamalleja.

Päätelmänä ehdotan kiinteän näytteenoton asentamista, koska vertailujen perusteella sen toimintavarmuus on parempi kuin liikkuvan näytteenoton. Mittausten perusteella, keskellä poistokaasupiippua virtaus on tasaisin ja pitoisuudet suurimpia. Lisäksi teknisten ongelmien vähentyminen kiinteällä näytteenottimella on huomattava etu liikkuvaan näytteenottoon verrattuna.

### ASIASANAT:

ympäristö, ravinteet, lannoiteteollisuus, analyysi, pitoisuus, hiukkaspäästöt, savukaasut

Tomi Keipi

## DEVELOPMENT OF SAMPLING AT YARA SIILINJÄRVI PLANT

Exhaust gas concentration measurements are currently performed online, thus enabling changes in the process according to the analysis results. The thesis studied problems in sampling exhaust gas at Yara Siilinjärvi plant. The research problem was to determine the exhaust gas sampling problems, and the representativeness and reliability of the sampling. The aim was to compare two similar measurement techniques. Based on this comparison, the current measurement method was to be rendered more operational.

The main objective was to compare the Siilinjärvi method to the corresponding method in Uusikaupunki. The Siilinjärvi sampling probe is based on movable technology, while the Uusikaupunki factories use a sampling probe with fixed operation. The probe movement was to be compared with a stationary sampling probe. Flow and concentration measurements were used to determine the flow profile and the concentrations at various points in the exhaust gas stack. The results were used in seeking to determine a representative sampling location within the exhaust gas duct.

In addition to flow measurements, structural differences in the exhaust gas ducts were also compared with the help of blueprints. Knowledge and awareness of the distraction factors would help to select the optimal place for the exhaust gas sampling probe in the exhaust gas duct. Standard SFS EN 13284-1, Determination of Low Range Mass Concentration of Dust, was complied with and provided the instructions and dimensions for representative sampling of exhaust gas ducts. The measurements at the fertilizer factory focused on the environmentally harmful gases. The methods made for the samples and emission calculation models were opened for comparison so that their differences would be easier to detect.

As a final conclusion, based on the comparison, installation of a sampling probe with fixed operation is suggested because of the reliability. Based on the measurements, the flow is steady and the concentrations are the highest in the middle of the exhaust gas duct. In addition to technical problems, the reduction of problems by using a fixed probe brings significant advantage compared to a movable sampling probe.

### KEYWORDS:

environment, nutrients, fertilizer industry, analysis, concentration, particulate emissions, flue gases

# SISÄLTÖ

<b>KÄYTETYT LYHENTEET JA SANASTO</b>	<b>6</b>
<b>1 JOHDANTO</b>	<b>6</b>
1.1 Taustaa	6
1.2 Työn tarkoitus	6
1.3 Yara Siilinjärvi	7
<b>2 YMPÄRISTÖPÄÄSTÖT</b>	<b>8</b>
<b>3 POISTOKAASUJEN MUODOSTUMINEN</b>	<b>10</b>
3.1 Lannoitelietteen valmistus	10
3.2 Rakeistus ja kuivaus	11
3.3 Seulonta ja murskaus	12
3.4 Jäähdytys ja pinnoitus	12
3.5 Kaasunpesu ja pölynerotus	13
<b>4 POISTOKAASUJEN NÄYTTEENOTTO</b>	<b>15</b>
4.1 Mittausjärjestelmän valinta	15
4.2 Mittauspaikan vaatimukset	16
4.3 Päästömittaustekniikat	17
4.4 FTIR–spektroskopiaan perustuva mittausmenetelmä	19
4.5 Absorbtio menetelmä	20
4.6 Erot menetelmien välillä	20
<b>5 POISTOKAASUPIIPPUJEN TOIMINTA</b>	<b>21</b>
5.1 Siilinjärven menetelmä	22
5.1.1 Näytteenotto	22
5.1.2 Laitteet	24
5.1.3 Mittaus	26
5.1.4 Tulokset	26
5.1.5 Huoltotarve	28
5.2 Uudenkaupungin menetelmä	28
5.2.1 Näytteenotto	28
5.2.2 Laitteet	29
5.2.3 Mittaus	31
5.2.4 Tulokset	32
5.2.5 Huoltotarve	36
<b>6 MITTAUSTULOKSET</b>	<b>38</b>

<b>7 YHTEENVETO</b>	<b>42</b>
<b>LÄHTEET</b>	<b>45</b>

## KUVAT

Kuva 1. Prosessikaavio Siilinjärven lannoitetuotannosta. Kaaviosta näkyy myös syntyvien poistokaasujen muodostumisvaiheet.	10
Kuva 2. Puhdistusmenetelmiä poistokaasuille. Ylhäältä vasemmalta (1) sykloni, (2) kangassuodatin, (3) kaasunpesuri, (4) sähkösuodatin. (9)	13
Kuva 3. Mittausyhteen sijaintiin vaikuttavat etäisyydet häiriölähteestä.	17
Kuva 4. Näytesondin päätyosan reiän halkaisija on 6 mm Uudessakaupungissa.	18
Kuva 5. Kaasuvirran vaikutus näytteenottosondissa.	19
Kuva 6. Siilinjärven tehtaan poistokaasupiipun dimensiot (maa +0 metriä).	22
Kuva 7. Näytteenottosondin liikerata Siilinjärven tehtaan poistokaasupiipussa.	23
Kuva 8. Siilinjärven näytesondia liikuttava moottori on sijoitettu poistokaasupiipun ulkopuolelle.	24
Kuva 9. Siilinjärven näytesondin rakenne, jossa loppuosa taittuu ylöspäin.	24
Kuva 10. Periaatekuva Siilinjärven laitteistosta. (16)	25
Kuva 11. Siilinjärven näytteenkeruu laitteisto toiminnassa.	26
Kuva 12. Näytteenottosondin 5° kallistus Uudenkaupungin tehtailla.	29
Kuva 13. Uudenkaupungin ADI–2018 analysaattorit.	30
Kuva 14. Uudenkaupungin pesurit.	31
Kuva 15. Absorbtiomittaukseen käytetty laitteisto.	38
Kuva 16. Pitoisuusmittausten laskennallisella mitoituksella saadaan näkyviin keskikohdan merkitys tuloksia määritettäessä.	41
Kuva 17. Poistokaasupiipun näytesondin kokoonpanossa on seitsemän eri näytteenottopistettä. (26)	43

## KUVIOT

Kuvio 1. Virtausmittauksen tulokset 8-9.4.2013. Virtaus mitattiin kahdesta eri suunnasta etelä–pohjois- ja itä–länsisuunnassa.	39
Kuvio 2. Poistokaasujen mittaukset vuodelta 2008, piipun ylätasolta.	40

## TAULUKOT

Taulukko 1. Siilinjärven ja Uudenkaupungin tehtaiden poistokaasupiippujen dimensiot.	21
--	----

## KÄYTETYT LYHENTEET JA SANASTO

Apatiitti	Raakafosfaatti
BAT	Best Available Techniques, paras käytettävissä oleva tekniikka
Fourier–muunnos	Interferogrammin muunnos käyttökelpoiseksi spektriksi
FTIR	Fourier-muunnosinfrapunaspektrofotometri
HeNe–laser	Helium-Neon laser, tunnetuin toiminta-alue spektrin punainen alue (632,8 nm)
Hydraulinen halkaisija	Sisähalkaisija
Korkeapaineventuri	Keskipakoispuhallin puhtaan tai hieman pölyisen ilman siirtoon. Puhallin soveltuu käytettäväksi erilaisissa ilmastointisovelluksissa ja teollisuuden prosesseissa.
NO <sub>x</sub>	Yhteisnimi typpimonoksidille (NO) ja typpidioksidille (NO <sub>2</sub> )
Näytteenottosondi	Näytteenottoputki, joka on poistokaasupiipussa.
Quaatro	Ravinneanalysaattori, joka mittaa fotometrillä eri aallonpituuksia
Robustisuus	Järjestelmä on robusti, jos se ei ole herkkä prosessin parametrien muutoksille ja on tämän lisäksi häiriösietoinen.
YSL	Ympäristönsuojelulaki 86/2000
YSA	Ympäristönsuojeluasetus 169/2000

# 1 JOHDANTO

## 1.1 Taustaa

Tiukentuneet lainsäädännöt, lupaehdot ja niiden asettamat päästörajat pakottavat tuotantolaitokset tekemään sekä laadullisesti että määrällisesti parempia mitauksia ilmapäästöistä kuin aikaisemmin on tarvinnut. Tämä on johtanut siihen tilanteeseen, että yritysten on pakko sijoittaa taloudellista pääomaa valvontatulojen tekemiseen sekä itse prosessin kehittämiseen. Mittausjärjestelmän tulee saada aikaan sellaisia tuloksia, jotka edustavat poistokaasupiipuista ilmaan tulevia päästöjä. Tätä todellista päästöä mitataksaan on tehtävä mittausjärjestelmä, joka ottaa huomioon monia muuttujia tuotannossa, sen ohjauksessa sekä poistokaasujen puhdistuksen osalta. Näiden kaikkien muuttujien huomioiminen siten, että mitattu tulos osoittaa edustavasti päästöjen määrän, on haasteellista. Tätä haastetta varten on säädetty EU:n tasolta direktiivejä, joiden avulla ohjataan kansallisia asetuksia päästömittausten yhdenmukaistamiseksi. Näin pyritään lisäämään eri laitosten mittaustulosten vertailtavuutta sekä päästörajojen tiukentamista eri teollisuuden aloilla. Asetuksissa laitosten edellytetään käyttävän parasta mahdollista tekniikkaa (BAT) mittausten suorittamiseen.

## 1.2 Työn tarkoitus

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli keskittyä näytteenottoon, joka on toteutettu erilaisella tavalla kuin toisessa samanlaisessa tehtaassa. Opinnäytetyön kohteena olevassa Yaran Siilinjärven tehtaassa poistokaasujen näytteenotin on jatkuvasti liikkuva malli, kun taas vastaava tehdas Uudessakaupungissa mittaa poistokaasut kiinteästi toteutetulla mallilla. Siilinjärven mittausten luotettavuus on kärsinyt liikkuvan näytteenottimen häiriötilanteista, joiden aikana luotettavien tulosten saaminen on estynyt. Tämä taas on aiheuttanut ongelmia päästöjen mitaamiseen. Luotettavuutta halutaan parantaa, jotta ympäristöluvan edellyttämät seurantakriteerit täyttyvät. Yaran ympäristöluvassa (2006) lukee, että jos jatkuvatoimisen mittauslaitteen tuloksista joudutaan hylkäämään yli kymmenenä

päivänä tulokset vuoden aikana, on ryhdyttävä toimiin luotettavuuden parantamiseksi. (1) Näytteenottimen oikea toiminta on tärkeää, koska se takaa luotettavien tulosten saamisen.

Työtä varten tehtiin Siilinjärvellä virtaama- ja ilmapäästömittaustuloksia, joiden avulla haluttiin saada tietoa mistä kohtaa poistokaasupiippua edustavin näyte voitaisiin ottaa. Työn aikana saavutetut tulokset pohjautuvat sekä aikaisempiin että tämän työn aikana poistokaasupiipusta saatuihin mittaustuloksiin. Ympäristöluvassa on määritetty päästöistä seurattavat alkuaineet ja yhdisteet, joita mittaamalla verrattiin liikkuvaa ja kiinteää näytteenottoa keskenään. Tuloksien avulla haluttiin päästä yhteneväiseen mittausmenetelmään eri toimipaikkojen välillä.

### 1.3 Yara Siilinjärvi

Siilinjärven tehtaiden päätuotteita ovat lannoitteet ja fosforihappo. Lannoitteita tuotetaan 500 000 tonnia vuodessa pääosin kotimaan peltoviljelyyn. Fosforihappoa tuotetaan 300 000 tonnia vuodessa lannoite-, eläinrehu- ja elintarviketeollisuuteen. Siilinjärven tehtailla työskentelee yhteensä noin 600 henkilöä, mukaan lukien noin 250 urakoitsijaa. Tuotanto käynnistyi vuonna 1969. (2)

Siilinjärvellä toimii myös Länsi-Euroopan ainoa fosfaattikaivos ja Suomen suurin avolouhos. Kaivoksen apatiittimalmista irrotettava fosfori jatkojalostetaan lannoitteeksi. Siilinjärven apatiitti tunnetaan yhtenä maailman puhtaimpana apatiittina. (2)



## 2 YMPÄRISTÖPÄÄSTÖT

Suurin riski ympäristölle on ihminen itse. Vakavin ympäristöuhka ovat ulkoilman pienhiukkaset. Niitäkin vaarallisempia ovat omat elintapamme, mutta tässä työssä keskitytään pienhiukkasiin sekä niiden päästöihin. Pienhiukkasiksi lasetaan alle 2,5 µm:n kokoiset ilman epäpuhtaudet. Niitä kertyy liikenteestä, puulämmityksestä ja teollisuudesta. Teollisuuden suorat päästöt ovat pienet, mutta taakkaa kasvattavat rikin- ja typenoksidit, joista muodostuu hiukkasia ilmaan. Ne koettelevat ennen kaikkea hengityselimiä, sydäntä ja immuunipuolustusjärjestelmää. Suomessa pienhiukkaset aiheuttavat vuosittain noin 1800 ennenaikaista kuolemaa. (3)

EU vaikuttaa ympäristöpäästöjen määrään teollisuudessa päästöjä koskevilla direktiiveillä (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2010/75/EU). (4) ”EU-lainsäädäntö sekä ympäristömittauksiin liittyvät direktiivit asettavat ehdot Suomen lainsäädännölle ja kansallisella tasolla ympäristönsuojeluasetus (YSA), YSL sekä toimialakohtaiset asetukset säätelevät pitkälti ympäristölupakäytäntöä.” (5) Direktiivejä mukautetaan kansalliseen lainsäädäntöön sopivaksi täytäntöönpanosäädöksellä. Euroopan unionin neuvoston ja parlamentin yhdessä tai Euroopan komission yksin antamat asetukset ovat kaikkia jäsenmaita velvoittavia ja sitovia. EU:n lainsäädännön tarkoitus on ohjata jäsenvaltioiden lainsäädäntöä haluttuun suuntaan. Lait pitää säätää paikallisiin oloihin sopiviksi EU:n lainsäädäntöön pohjautuen. (5)

Tärkeimmät pilaantumista aiheuttavat aineet on listattu, jotta ne voidaan määrittää raja-arvoja asetettaessa. Ne on eritelty vielä erikseen ilmaan ja veteen tapahtuviksi päästöiksi. Tämän työn osalta tarkastellaan vain ilmaan syntyviä päästöjä.

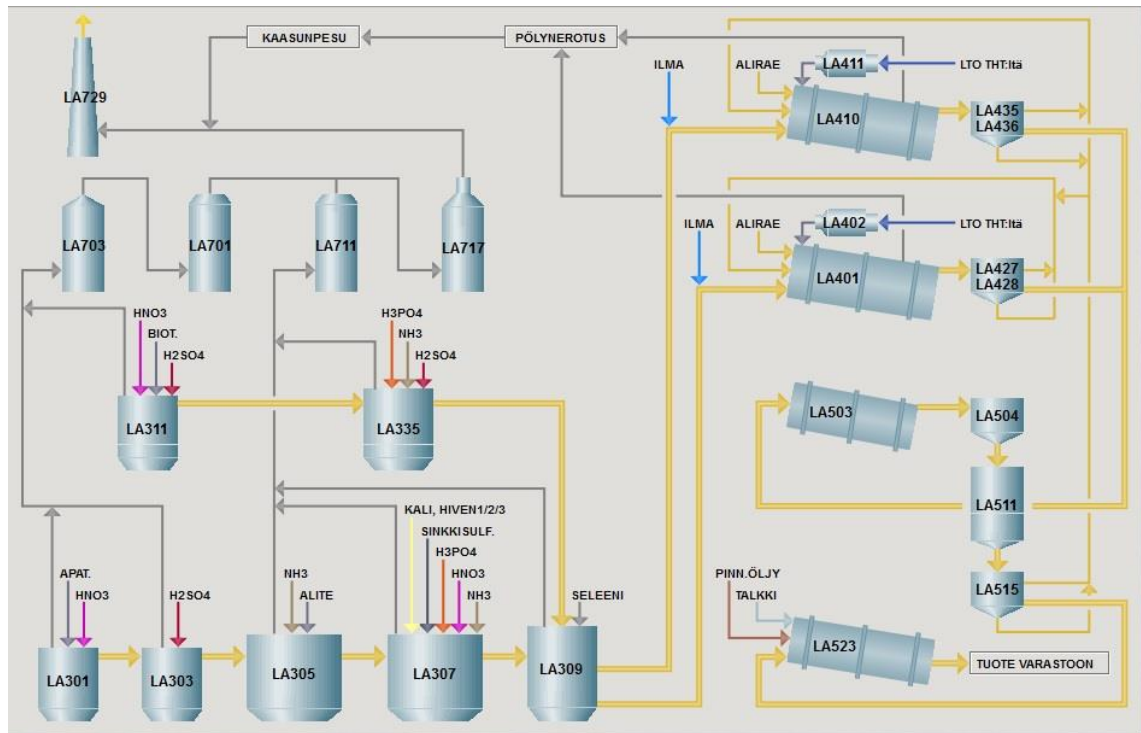
Päästöt ilmaan:

1. rikin oksidit ja muut rikkiyhdisteet;
2. typenoksidit ja muut typpiyhdisteet;
3. hiilimonoksidi;
4. haihtuvat orgaaniset yhdisteet;
5. metallit ja niiden yhdisteet;
6. hiukkaset;
7. asbesti, suspendoituneet hiukkaset ja kuidut;
8. kloori ja sen yhdisteet;
9. fluori ja sen yhdisteet;
10. arseeni ja sen yhdisteet;
11. syanidit;
12. aineet ja valmisteet, joilla osoitetaan olevan karsinogeenisia, mutageenisia tai lisääntymiseen vaikuttavia ominaisuuksia;
13. polyklooratut dibentsodioksiinit ja polyklooratut dibentsofuraanit. (6)

Yllämainituista yhdisteistä tähän työhön valittiin typpi- ja fluoriyhdisteiden tutkimus, koska näiden yhdisteiden raja-arvot on määritetty ympäristöluvassa. Lannoitetehtaan päästöraja-arvot ovat olleet seuraavat vuonna 2006: ammoniumtyppi ( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ ) 200 t/a, nitraattityppi ( $\text{NO}_3^--\text{N}$ ) 50 t/a ja fluoridi ( $\text{F}^-$ ) 1 t/a. (1)

### 3 POISTOKAASUJEN MUODOSTUMINEN

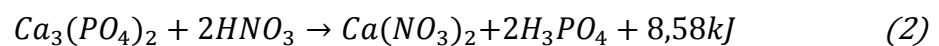
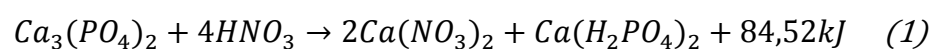
Poistokaasujen muodostuminen alkaa heti lannoitelietteen liuotuksessa, jonka jälkeen myös muista prosessin vaiheista muodostuu lisää poistokaasuja. Alla olevassa kuvassa 1 on esitetty prosessikaavio lannoiteprosessista Siilinjärvellä. (7)



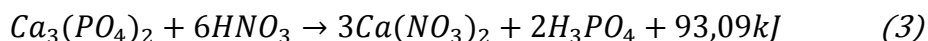
Kuva 1. Prosessikaavio Siilinjärven lannoitetuotannosta. Kaaviosta näkyy myös syntyvien poistokaasujen muodostumisvaiheet.

#### 3.1 Lannoitelietteen valmistus

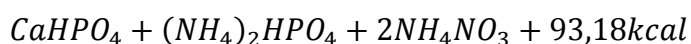
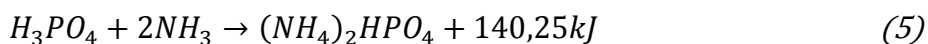
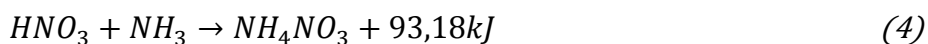
Poistokaasuja muodostuu lannoitetuotantoprosessin aikana. Prosessin ensimmäisessä vaiheessa raakafosfaatti (apatiitti) liuotetaan typpihappoon liuotusreaktorissa (kuva 1, LA301), jolloin raakafosfaatin sisältämä fosfori saadaan vesiliukoiseen muotoon fosforihapoksi. Muita reaktiotuotteita ovat kalsiumnitraatti ja fluorivety. (8) Liuotusvaiheen tärkeimmät reaktiot ovat kaavoissa (1-7).



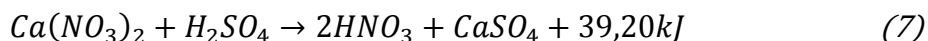
Kokonaisreaktio voidaan kuvata yhtälön (3) mukaisesti.



Neutralointireaktiot menevät yleisesti yhtälöiden (4), (5), ja (6) mukaan.



Toisessa neutralointireaktorissa (kuva 1, LA 307) neutraloidaan lopullisesti ensimmäisen neutralointireaktorin ylijuuksu. Tähän reaktoriin voidaan lisätä fosforihappoa ja rikkihappoa sekä lisätään kalisuolat, KCl tai K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tarvittaessa. Mikäli rikkihappoa lisätään, saostuu kalsium kipsinä yhtälön (7) mukaisesti.



Liuotusreaktorista happoseos johdetaan ylijuuksuna kahteen ammonointireaktoriin (kuva 1, LA 305 ja LA307), joissa happoseos neutraloidaan kaasumaisella ammoniakilla. Ammonointireaktoreihin syötetään valmistusreseptin mukaisesti myös rikkihappoa, fosforihappoa, kalisuolaa ja hivenaineita. Ammoniakin ja happojen välisessä neutralointireaktiossa vapautuu niin paljon lämpöä, että happojen mukanaan tuoma vesi haihtuu pois. Lannoitelietteen lämpötila nousee 135-150 °C:een. Lämpötilaa säädetään johtamalla ravinnepitoisia vesiä kaasunpesureilta reaktoreille. Valmis lannoiteliete johdetaan ylijuuksuna tasaussäiliöön, joka toimii varastosäiliönä ennen rakeistamista. (8)

### 3.2 Rakeistus ja kuivaus

Lannoitteet rakeistetaan erillisessä rakeistimessa, joka voi olla kaksoisakselisekoitin tai rakeistinkuivaaja. Hyvä rakeistustulos saadaan aikaan rakeistinkuivaajassa, jossa rakeistuminen tapahtuu pinnankasvumenetelmällä. Tasaus-

säiliöstä lannoiteliete pumpataan rakeistinkuivaajaan, joka voidaan jakaa rakeistusosaan ja kuivausosaan. Rummun etupäähän syötetään kiertoraealkiot ja puhalletaan kuivauskaasu. Rummun pyöriessä sen seinämällä olevat nostimet kottavat raealkiot ja pudotessaan nämä rakeet muodostavat tiheän raeverhon. Raeverhoon sumutetaan kuumaa ja kosteaa lannoitelietettä paineilmahajoitusta käyttäen, jolloin liete leviää ydinrakeiden pinnalle kasvattaen rakeiden kokoa. Kuuma kaasuvirta kuivaa rakeiden pinnalle syntyneen lietekalvon. Rummun keskivaiheilla on pidätinrengas, joka varmistaa, että rummun alkupäässä on tarpeeksi raealkioita tiheän raeverhon aikaansaamiseksi. Rummun loppupäässä tapahtuu rakeiden kuivaaminen loppukosteuteen, joka on noin 1 %. Kuivauskaasujen lämpötila on rummun etupäässä 180 - 280 °C ja kuivauksen jälkeen 80 – 100 °C. (8)

### 3.3 Seulonta ja murskaus

Koko lannoitetuotanto kierrossa oleva raemassa seulotaan kaksitasoseuloilla. Yli rakeet (yli 4 mm) johdetaan valssimurskaimille ja murskatut rakeet syötetään yhdessä alirakeiden (alle 2 mm) kanssa raealkioiksi rakeistimeen. Osa tuotekokoa olevista rakeista (2-4 mm) palautetaan myös kiertoon, jotta rakeistusrumpuun saataisiin riittävän hyvä raeverho. (8)

### 3.4 Jäähdytys ja pinnoitus

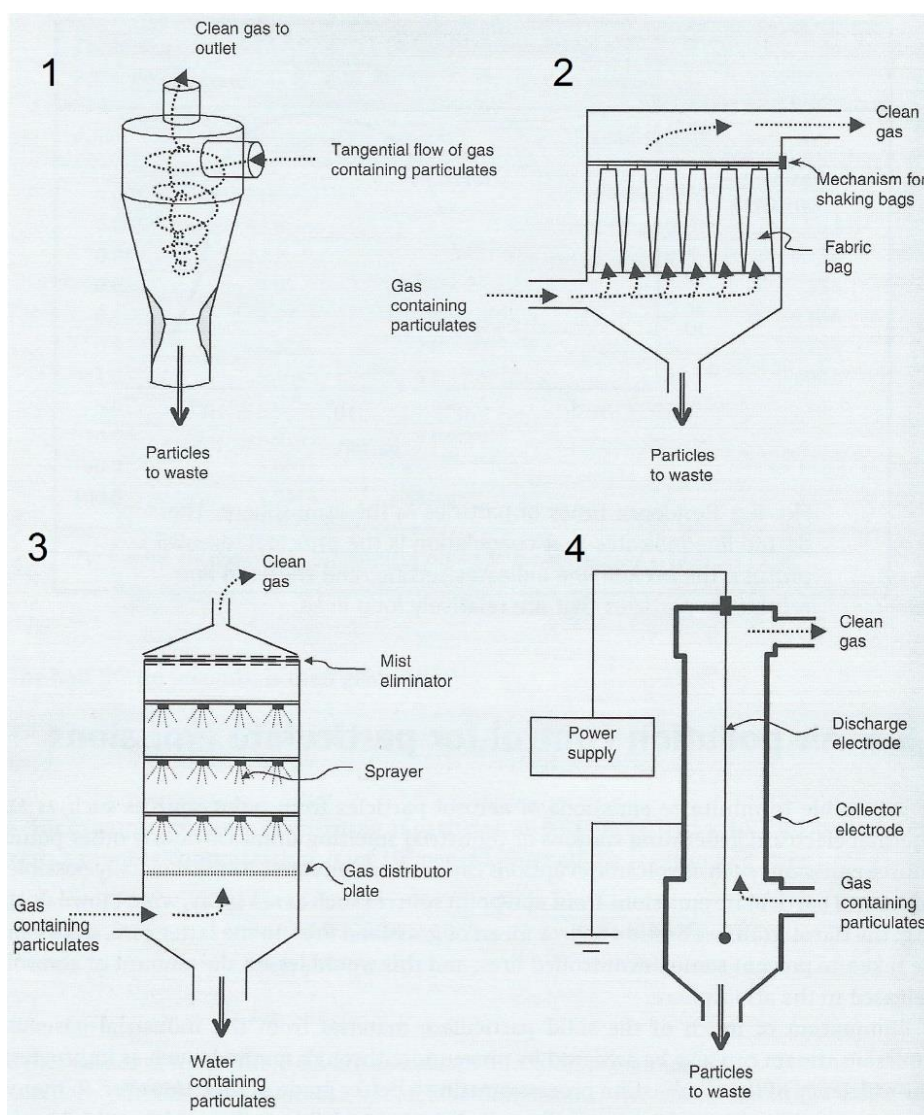
Tuoteraekokoa oleva lannoite jäähdytetään leijujäähdyttimessä 95 °C:ta 35 °C:seen. Voimakkaan ilmavirtauksen vaikutuksesta lannoiterakeet joutuvat leijuessaan kosketukseen kylmien vesiputkien kanssa, jolloin osa lämpöenergiasta siirtyy ilman mukana kuivaukseen ja osa siirtyy lämmönvaihtimien kautta lauhteeksi. Jäähdytyksen vaikutuksesta kemialliset reaktiot pysähtyvät ja rakeet saavat kovan, pysyvän muodon. (8)

Jäähdytetty lannoite johdetaan pinnoitusrumpuun, jossa rakeet pinnoitetaan pinnoitusöljyllä ja talkilla. Pinnoituksen ansiosta rakeet saavat tiiviin, raetta suojaavan kerroksen, jonka vaikutuksesta tuote kestää varastoinnin ja kuljetuksen rasi-  
tukset pölyämättä ja paakkuuntumatta. Pinnoituksen jälkeen rakeet kuljetetaan

varastoon, jossa ne saavat vielä kypsyä, jotta kaikki loppureaktiot rakeissa ehtivät tasapainottua ennen myyntiä. (8)

### 3.5 Kaasunpesu ja pölynerotus

Liuotusreaktoreista vapautuu happamia kaasuja kuten fluorivetyä ja typen oksideja. Nämä kaasut pestään ensimmäisessä vaiheessa ammoniakkivedellä täytekappalepesurissa. Täytekappalepesurista kaasut johdetaan spraysykloniin (kuva 2 vasemmassa yläkulmassa numero 1), johon myös muilta reaktoreilta vapautuneet kaasut johdetaan. (8)



Kuva 2. Puhdistusmenetelmiä poistokaasuille. Ylhäältä vasemmalta (1) sykloni, (2) kangassuodatin, (3) kaasunpesuri, (4) sähkösuodatin. (9)

Ammonointireaktoreista ja tasaussäiliöstä vapautuu runsaasti vesihöyryä ja sen mukana myös jonkin verran ammoniakkia. Kaasut pestään kolmessa eri vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa spraysyklonissa erotetaan kaasuista liuoroiskeita ja absorboidaan ammoniakki happamilla pesuvesillä. Seuraavaksi kaasut johdetaan korkeapaineventuriin, jossa kaasuista poistetaan erityisen pienet pölyhiukkaset, ammoniakki ja fluori. Korkeapaineventuri on keskipakoispuhallin puhtaan tai hieman pölyisen ilman siirtoon. (10) Venturia seuraavassa spraysyklonissa poistetaan kaasuista nestepisarat ja viimeisessä vaiheessa reaktiokaasut pestään leijupallopesurissa. (8)

Rakeistinkuivaajasta tulevat kuumat kaasut puhdistetaan kolmessa eri vaiheessa. Ensimmäiseksi sykloneissa erotetaan pölyt ja tämän jälkeen spraysykloneissa poistetaan ammoniakki sekä pienemmät pölyhiukkaset. Viimeisessä vaiheessa kaasut pestään leijupallopesurissa. (8)

Leijujäähdytyksen kaasut puhdistetaan ensin pölystä letkusuotimessa, josta ne johdetaan laimennusilmaksi rakeistusrumpuun. Seulojen, murskaimien ja kuljettimien pölypitoiset kaasut puhdistetaan yleispölyn letkusuotimessa, josta puhtaat kaasut palautetaan kuivauskaasuiksi. (8)

Pesuvesien kierrätys pesuvaiheesta toiseen tapahtuu siten, että puhdas vesi syötetään leijupallopesureille ja likaisin vesi ensimmäiseen pesuveteen. Pesuvesien pH:n säätöön käytetään typpi-, rikki- ja fosforihappoa. Pesuvesistä selkeytetään kiteytyvät suolat ja ravinnepitoiset lietteet, jotka johdetaan reaktoreille. (8)

## 4 POISTOKAASUJEN NÄYTTEENOTTO

Poistokaasujen näytteenoton pitää olla toistettava ja luotettava. Tätä tarkoitusta varten on luotu standardeja, joiden avulla laitoksissa tehdään mittaukset mahdollisimman yhdenmukaisesti. Tämä auttaa tulosten keskinäisessä vertailtavuudessa. Lisäksi viranomaiset on helpompi vakuuttaa menetelmästä ja tuloksista, kun taustalla on ohjeistus mittausten oikeaoppisesta suorituksesta. Näitä standardeja ovat esimerkiksi mittausyhteiden asentaminen kanavaan (SFS 5625) ja pienten hiukkaspitoisuuksien määrittäminen (SFS-EN 13284-1). (11)

### 4.1 Mittausjärjestelmän valinta

Mittausmenetelmän valinta on monesti vaikeaa, koska tarjolla saattaa olla useita vaihtoehtoja. Lisäksi joitakin menetelmiä voidaan soveltaa usealla eri tavalla. Näin ollen ei voida yksiselitteisesti määrittää parasta näytteenkäsittely- ja mittausmenetelmää. Mittausmenetelmän valinta onkin aina laitospaikoittainen toimenpide. Seuraaviin seikkoihin tulisi kiinnittää huomiota analysointijärjestelmän valinnassa:

- laitteiston aiemmat referenssit (käyttökokemukset),
- käyttö- ja huoltokustannukset,
- laitetoimittajan huolto-organisaatio (resurssit, päivitykset, varaosien saanti ja toimitusaika) ja
- mahdollisuus huoltosopimukseen. (12)

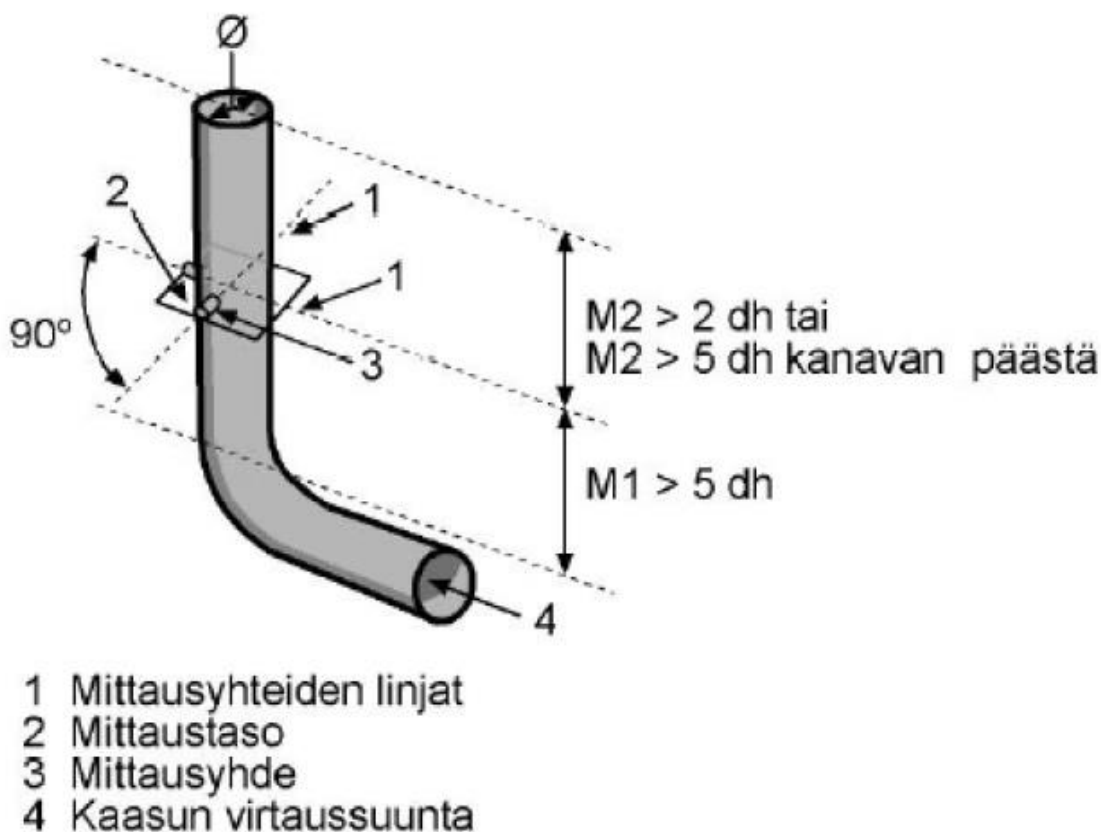
Mittausjärjestelmän hinta muodostuu aina kokonaisuudesta, joten on tärkeää varmistaa, että laitteisto ja siinä käytetyt menetelmät täyttävät uusien asetusten vaatimat laadunvarmennusmenettelyt ja vertailumittauksissa käytettyjen referenssimenetelmien vaatimukset. Lisäksi on syytä miettiä, onko laitteiston vastaajalla merkitystä eli käytetäänkö saatuja mittaustietoja reaaliaikaiseen säätöön. (12)



## 4.2 Mittauspaikan vaatimukset

Mittalaitteen pitäisi toimia mahdollisimman vakaasti laadunvarmennuksen kannalta. Tämä asettaa tiettyjä vaatimuksia laitteiston sijoituspaikalle ja -ympäristölle. Yleisesti pätee sääntö, että mitä lyhyempi näytelin ja sitä vakaampi ja nopeampi toiminta. Toisin sanoen analysaattoritilat tulisi sijoittaa niin lähelle näytteenottosondia (näytteenottoputkea) kuin mahdollista. Ylipitkät näytelinjat (matka piipusta analysointihuoneeseen tai näytteen esikäsittelyyn) lisäävät erilaisten häiriöiden vaikutusta ja pidentävät vasteaikaa. Mittauspaikka pitäisi sijoittaa mahdollisimman tasaisen virtauksen alueelle poistokaasukanavassa eli paikkaan, jossa on virtausta häiritseviä tekijöitä mahdollisimman vähän. Mittaussondia ennen ja jälkeen ei tulisi olla mutkia, supistuksia, ohjainpeltejä tai muita esteitä. Näissä olosuhteissa saadaan luotettavasti mitattua virtausnopeus ja kaasumäärä kehittyneen virtausprofiilin alueelta. Mittausyhteiden poistokaasukanavaan sijoittamisesta ja muista mittauspaikan vaatimuksista on esitetty tutkittua tietoa eri standardeissa (esim. standardit SFS 5625, ISO 9096 ja ISO 10396). (12)

Hiukkaspäästömittauksissa yleisesti käytettävä standardi SFS-EN 13284-1 asettaa mittausyhteen sijainnille minimivaatimukset häiriölähteisiin nähden. (13) Häiriöttömän etäisyyden tulee olla vähintään 5 x hydraulinen halkaisija ennen näytteenotinta ja sen jälkeen vähintään 2 x hydraulinen halkaisija (kuva 3). Ennen poistokaasupiipun päätä näytteenottosondin etäisyyden on oltava vähintään 5 x hydraulinen halkaisija. (11)



Kuva 3. Mittausyhteen sijaintiin vaikuttavat etäisyydet häiriölähteestä.

Standardissa kerrotaan laskutapa oikein sijoitetulle näytteenottimelle. Häiriöttömän etäisyyden laskemiseksi pitää huomioida hydraulinen halkaisija ( $d_h$ ), joka lasketaan kaavan (8) mukaan seuraavasti:

$$d_h = \frac{4 \times \text{poikkileikkauksen pinta-ala}}{\text{poikkileikkauksen piiri}} \quad (8)$$

Tätä lukua tarvitaan määrittämään oikeat etäisyydet häiriöttömälle näytteenotolle poistokaasupiipun sisällä. Piipun kärjestä tarvitsee olla  $5 \times d_h$  ja alaspäin häiritsevään lähteeseen tulee olla myös  $5 \times d_h$ :n etäisyys. (13)

#### 4.3 Päästömittaustekniikat

Päästölaskennassa ja raja-arvojen noudattamista arvioitaessa tarvitaan jatkuva-  
toimisten kaasu- ja hiukkasmittausten antamaa tietoa poistokaasupäästöistä

sekä niin sanottujen apusuureiden (paine, lämpötila, virtaus ja kosteus) määrittämisestä. Mittausmenetelmät voidaan luokitella käytettävän näytteenottotavan perusteella seuraavasti In-situ (suoraan savukaasusta mittaava) ja ekstraktiivisiin menetelmiin (näytteenottoon perustuvat menetelmät). (12)

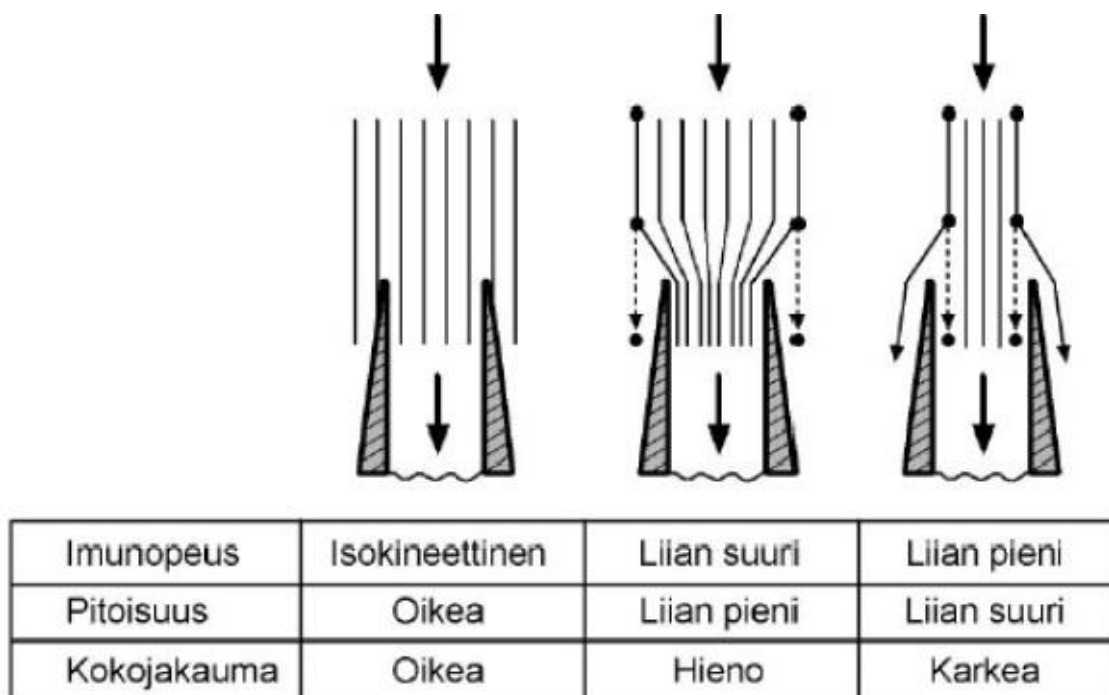
In-situ menetelmässä sondi mittaa kanavassa kaasun pitoisuuden joko yhdessä pisteessä (pistemäinen mittaus) tai vaihtoehtoisesti koko kanavan halki (kanavan läpimittaus). Ekstraktiivisissa menetelmissä näytekaasu käsitellään sen sisältämän kosteuden ja hiukkasten vuoksi ennen analysointia. Esikäsittelyn tehtävä on saattaa näyte muuttumattomana analysaattorille, suojata analysaattoria epäpuhtauksilta ja häiritseviltä kaasukomponenteilta sekä saada vakio-olosuhteet lämpötilalle, paineelle ja virtaukselle. Yleensä tämä mittaustekniikka vaatii erillisen näytelinjan rakentamista ja lämmitettävien suodattimien käyttöä. Nykyisin eri kaasukomponenttien mittaukseen on molemmilla mittaustavoilla toteutettuja mittalaitteita. Erot menetelmien välille syntyvät mittaustarkkuuksista (erotustarkkuus, toistettavuus), vasteajoista, mittausympäristövaatimuksista ja robustisuudesta häiriöitä kohtaan. (12) Kuvassa 4 on nähtävissä näytesondin päässä oleva aukko ( $\varnothing$  6 mm), josta kaasunäyte tulee näytelinjaan.



Kuva 4. Näytesondin päätyosan reiän halkaisija on 6 mm Uudessakaupungissa.

Lisäksi kaasunäyte tulee imeä oikealla virtausnopeudella sondin sisään. Liian suuri imunopeus valikoi liian pieniä pisaroita ja pitoisuudesta tulee liian pieni. Liian pieni imunopeus valikoi suuria pisaroita ja pitoisuudesta tulee liian suuri.

Alla olevan kuvan 5 vasemmanpuoleinen tilanne edustaa tilannetta, jolloin näyte imetään oikealla nopeudella näytesondin kärjestä sisään. Tällöin pitoisuudet edustavat todellista tilannetta poistokaasussa. (12) Eri tilanteet on havainnoitu alla olevassa kuvassa 5.



Kuva 5. Kaasuvirran vaikutus näytteenottosondissa.

Isokineettisellä näytteenotolla saadaan tuloksia, jotka edustavat pitoisuuksia poistokaasupiipussa. Imunopeuden ja virtauksen tulee olla optimaalisia, jotta isokineettinen näytteenotto on mahdollista. Tätä varten tulee voida mitata virtausta sekä imunopeutta, sekä lisäksi pystyä säätämään näitä suureita. (12)

#### 4.4 FTIR-spektroskopiaan perustuva mittausmenetelmä

FTIR-tekniikka perustuu molekyylien värähdys- ja rotaatiospektroskopiaan. Lähes kaikki molekyylit voidaan identifioida infrapunaspektroskopian avulla (poikkeuksina muun muassa; O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, jalokaasut). Fourier-muunnosinfrapunaspektrometri (FTIR) mittaavat koko laajakaistaisen spektrin yhdellä kerralla, mittaus 10 kertaa sekunnissa. Tekniikka perustuu optisen modulaattorin, interferometrin, käyttöön. Interferometri moduloi infrapunalähteen lähettämän

laajakaistaisen säteilyn. Infrapunailmaisella mitataan moduloidun signaalin, interferogrammin, joka sisältää informaation kaikista aallonpituuksista. Tämä informaatio saadaan käyttökelpoiseen muotoon tekemällä Fourier-muunnos. Aallonpituusalue mitataan sisäisesti kalibroidun HeNe-laserin avulla. Tämä informaatio saadaan käyttökelpoiseen muotoon tekemällä Fourier-muunnos. Aallonpituusalue on sisäisesti kalibroitu HeNe-laserin avulla. (14)

Kaikki näytekäasun kanssa kosketuksissa olevat osat on lämmitetty ja vakioitu 180 °C:seen. Näytekäasu pumpataan analysointilaitteille tasaisena kaasuvirtana. Pumppu on ennen kyvettä, jotta siihen ei kerry painetta. Kaikki kaasut (näyte, nolla ja testikaasu) mitataan käyttämällä yhtä ja samaa kyvettä. Menetelmässä näytekäasu kuivataan ennen analysointia. (14)

#### 4.5 Absorptiomenetelmä

Näytesondista tuleva näyte on kostea kaasua, joka absorboidaan puhtaaseen veteen. Siilinjärjellä näyte tuodaan analysointihuoneeseen putkea pitkin kaasuna. Uudessakaupungissa menetelmässä absorptioliuos (ionivaihdettu vesi) tuodaan näytesondin kärkeen asti, jossa vesi absorboi itseensä kaasun ja kuljettaa sen linjaa pitkin analysointihuoneeseen. (8)

#### 4.6 Erot menetelmien välillä

Menetelmät eroavat merkittävästi toisistaan niiden erilaisen analysoinnin takia. FTIR-menetelmässä näyte menee lämmitettävän linjan ja suodattimen läpi. Tämä voi aiheuttaa kaasussa olevien suolojen kiteytymistä näytesondiin. Absorptiomenetelmässä näytettä ei esikäsitellä mitenkään, vaan se menee sellaisenaan joko absorptioliuoksen mukana piipusta keruuastiaan tai kondensoituu näyteastiaan ennen. Absorptiomenetelmässä näytekäasua ei käsitellä suodattamalla tai kuumentamalla. Näytteenkäsittelyn erot aiheuttavat mittaustuloksiin erilaisuutta, jolloin niitä ei voi verrata suoraan keskenään. (11)

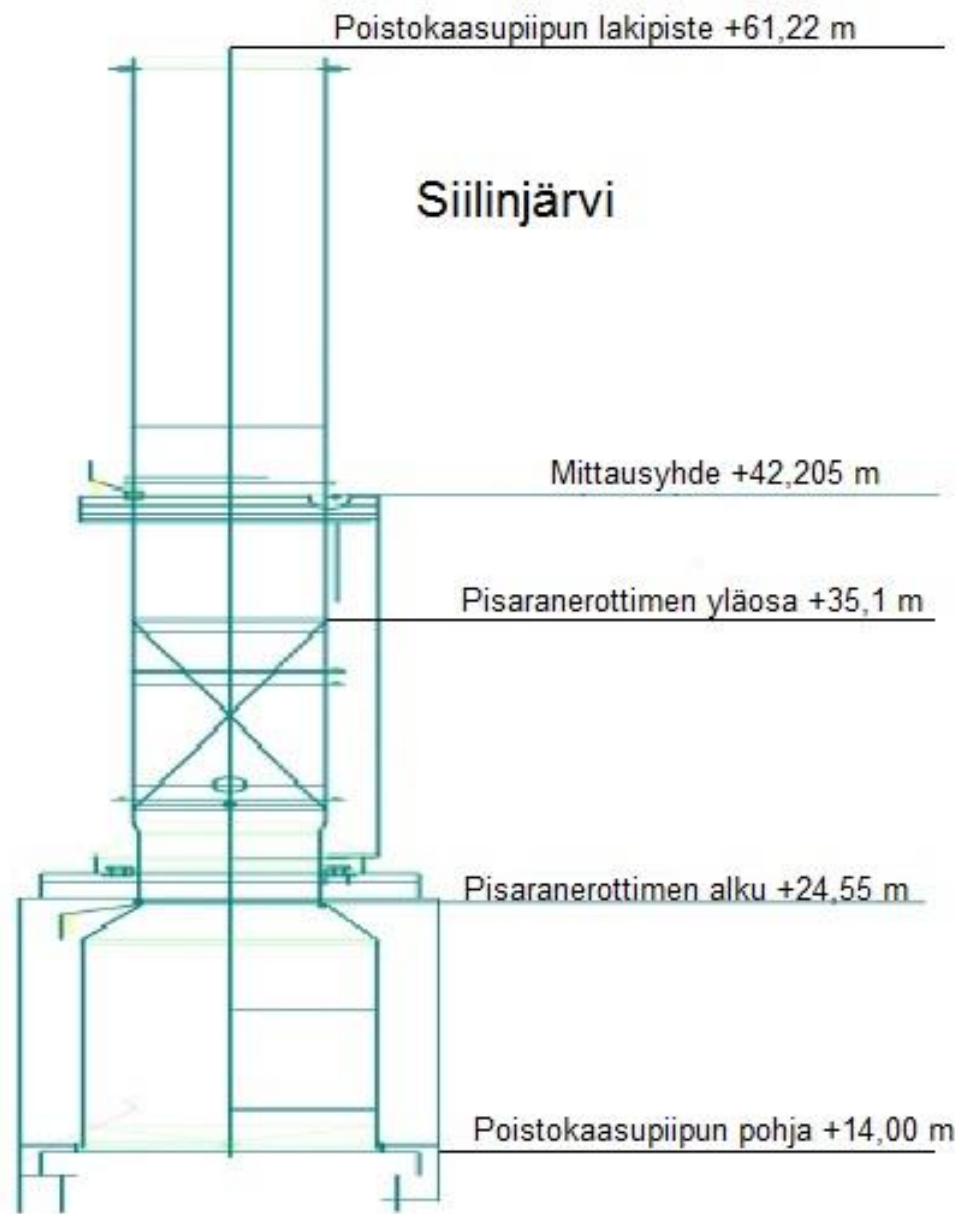
## 5 POISTOKAASUPIIPPUJEN TOIMINTA

Poistokaasupiipun rakenne on molemmissa laitoksissa samantyylinen, mutta dimensioiltaan erilainen. Mittauksia ajatellen piippujen rakenne on tärkeä, koska niiden avulla lasketaan näytteenottimen paikka piipussa. Piipun dimensioita on esitetty alla olevassa taulukossa 1. (15), (16)

Taulukko 1. Siilinjärven ja Uudenkaupungin tehtaiden poistokaasupiippujen dimensiot.

Dimensiot piipussa	Siilinjärvi	Uusikaupunki, L1
hydraulinen halkaisija (m)	3,7	3,6
5 x hydraulinen halkaisija (m)	18,5	18,0
mittauspaikan etäisyys maasta (m)	42,205	46,7
piipun korkeus (m)	61,22	55,1
mittauspaikka piipun kärjestä (m)	19,015	8,4
pisaranerotin korkeus maasta (m)	24,55-35,1	23,68-30,18
pisaranerotin piipun huipusta (m)	17,655-7,105	23,02-16,52
piipun alaosa maasta (m)	14,00	14,02
piippuosan korkeus (m)	47,22	41,08

Siilinjärven poistokaasupiipun dimensiot on esitetty vielä uudelleen kuvassa 6.



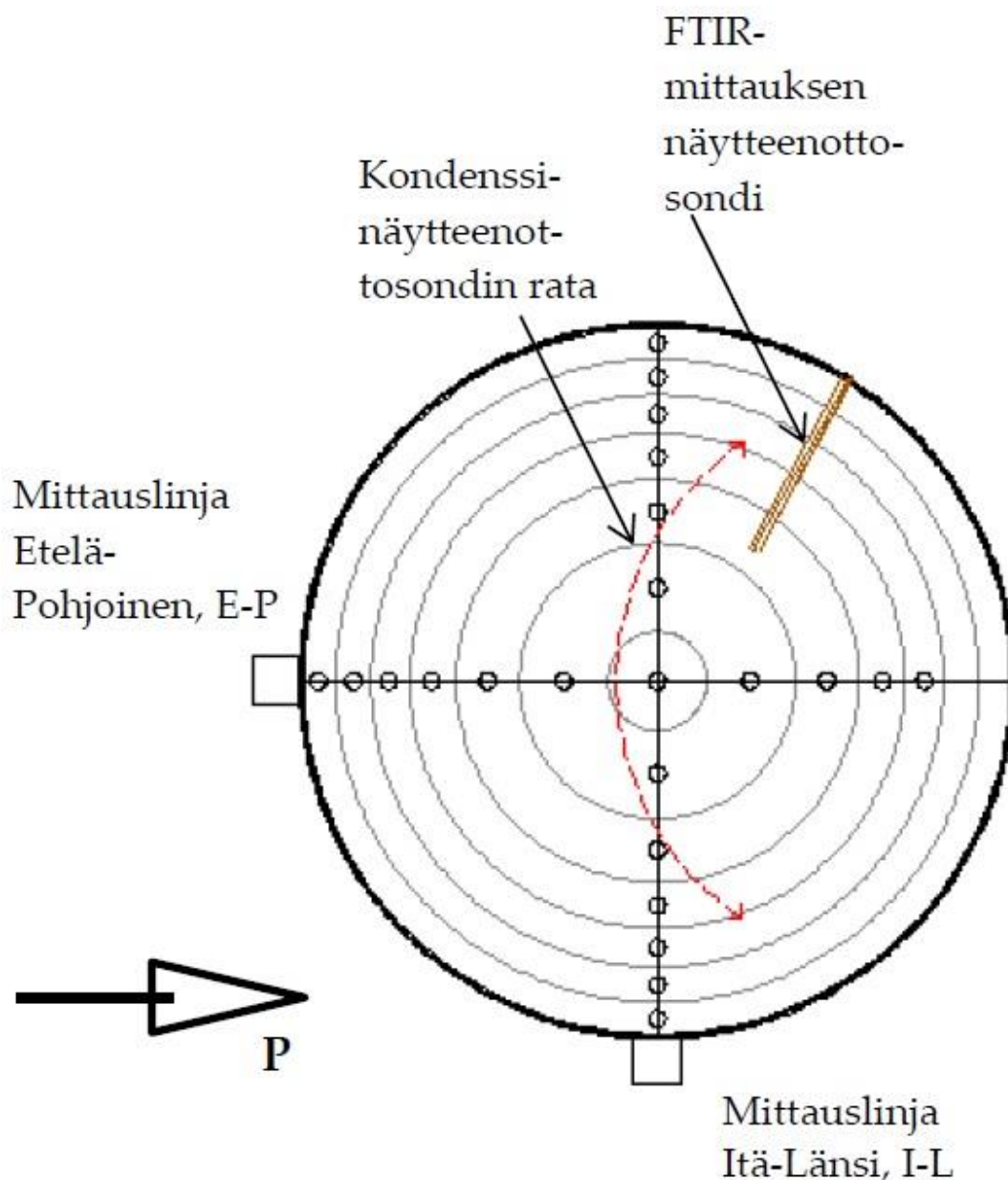
Kuva 6. Siilinjärven tehtaan poistokaasupiipun dimensioid (maa +0 metriä).

## 5.1 Siilinjärven menetelmä

### 5.1.1 Näytteenotto

Siilinjärvellä näytteenottosondi liikkuu ympyrärataa piipun keskipisteen kautta. Näytteenottimen kärjessä on 8 mm halkaisijalla varustettu sondin kärkiosa. Näytteenottosondi osoittaa kohti suoraan poistokaasuvirtaa vasten. (16) Standardin

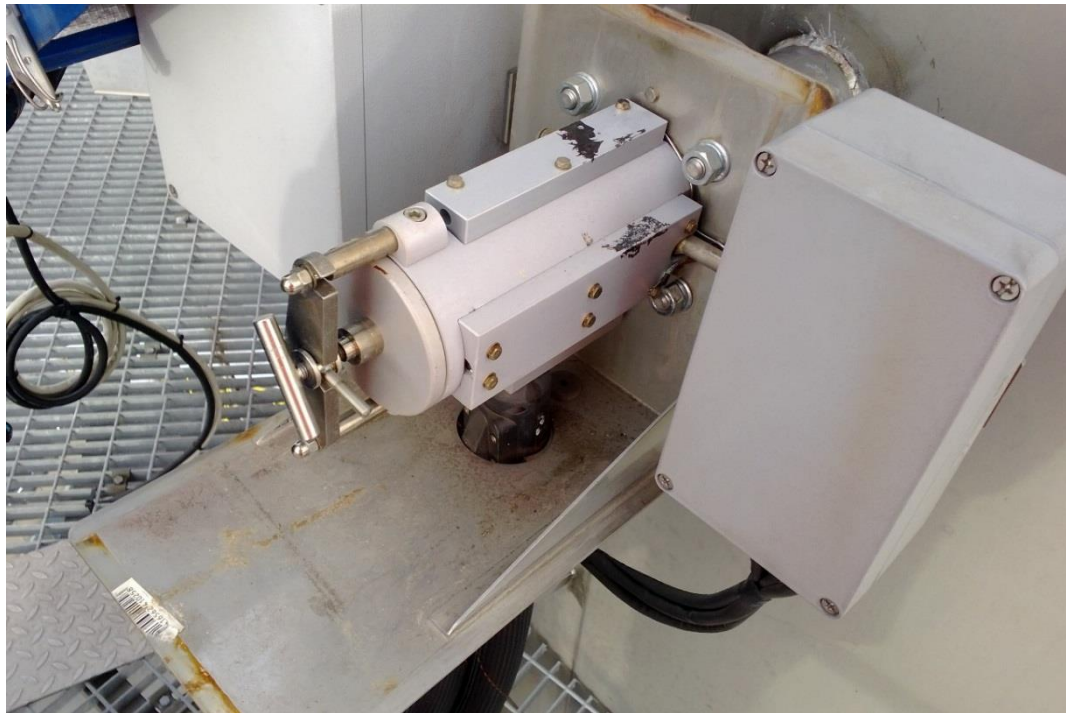
(SFS-EN 13284-1) mukaan häiriöttömän etäisyyden mittausyhteestä tulee olla 18,5 metriä. (13) Siilinjärven poistokaasupiipussa pisaranerottimen alusta näytteenottopisteeseen on matkaa 17,655 metriä, joten se on hieman liian vähän (0,845 metriä) kuin mitä standardi antaa ohjeeksi. Piipun kärkeen on matkaa näytteenottopisteestä 19,015 metriä, mikä on riittävä etäisyys (+0,515 metriä). (16) Näytteenottosondin liikerata on havainnollistettu kuvassa 7.



Kuva 7. Näytteenottosondin liikerata Siilinjärven tehtaan poistokaasupiipussa.



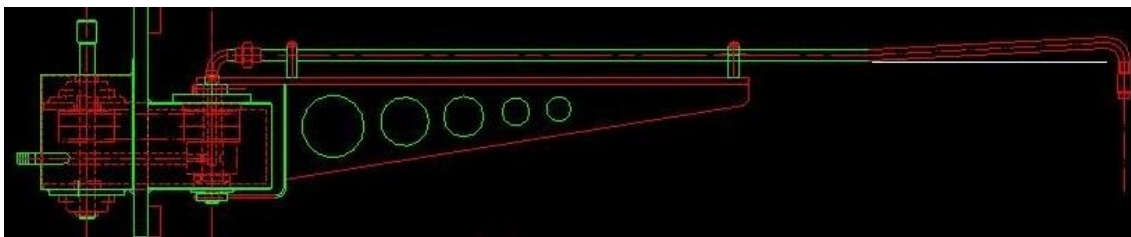
Näytteenotin on asennettu poistokaasupiipun kylkeen, josta näytesondi menee sisälle. Moottorin avulla näytesondi liikkuu poistokaasupiipussa jatkuvatoimisesti. (16) Moottori ja näytesondi on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8. Siilinjärven näytesondia liikuttava moottori on sijoitettu poistokaasupiipun ulkopuolelle.

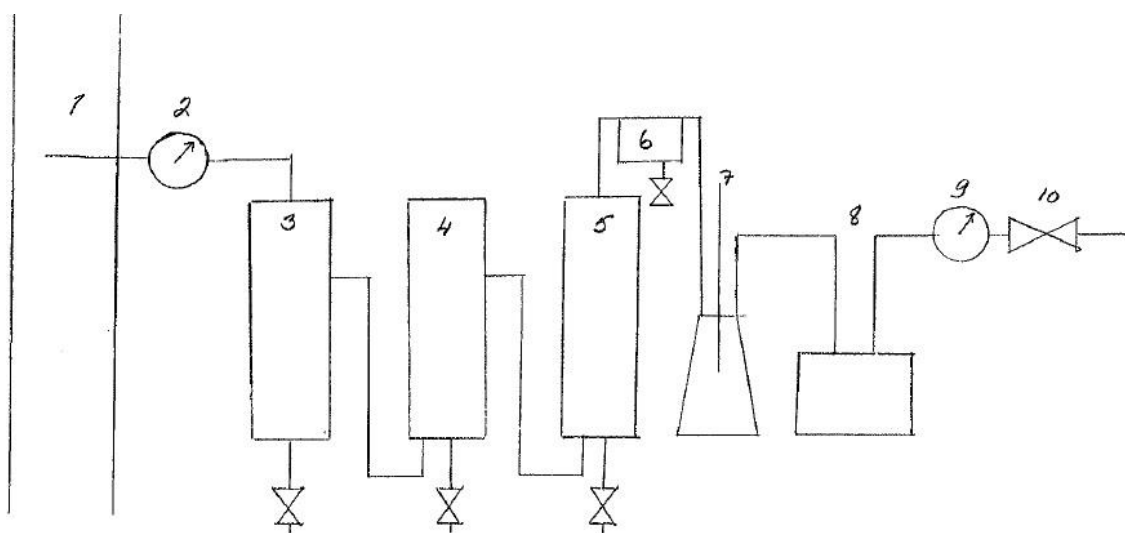
#### 5.1.2 Laitteet

Näytesondin pituus on 1750 mm. Näytesondin pituudesta osa on käännetty loivasti ylöspäin, jotta sondin varteen kondensoituva kaasu ei valuisi sen putkea pitkin imukärkeen muuttamaan näytteen koostumusta. (16) Näytesondi on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Siilinjärven näytesondin rakenne, jossa loppuosa taittuu ylöspäin.

Mittauslaitteistoon kuuluu pH-mittari, sähkönjohtokyky mittari sekä kondensoituneen näytekaasun keräämiseen tarkoitetut säiliöt. Kondensoitunut näyte kulkee kahden pesurin lävitse, joissa näytekaasusta absorboituu veteen ammoniakki, fluori NOx:t ja rikkiyhdisteet. Pesureiden sisällä on vettä noin 8 litraa, johon lisätään reagensseja reagoimaan kohdemolekyylien kanssa. Ensimmäisessä pesurissa käytetään suolahappoa ammoniakkin sitomiseen. Toisessa pesurissa vetyperoksidilla ja natriumhydroksidilla hapetetaan ja sidotaan NOx:t, rikkiyhdisteet ja fluoridi. Jälkikondenssiastiassa kerätään pesureista näytevirtaan siirtyvät pisarat talteen. Mittausjärjestelmään kuuluvat vielä lämpö- ja alipainemittari sekä kaasukello. Alipaine linjastoon saadaan paineilmaejektorilla, jolla säädetään näytteenoton imunopeus isokineettiseksi (25-30 l/min). (16) Periaatekaavio on esitetty kuvassa 10.



1. jätekaasupiippu, jossa liikkuva sondi
2. on-line pH ja skj mittaus
3. kondenssi, jossa on vesi jäähdytys
4. I-pesuri
5. II-pesuri
6. jälkikondenssi
7. lämpömittari
8. kaasukello
9. alipainemittari
10. paineilmaejektor

Kuva 10. Periaatekuva Siilinjärven laitteistosta. (16)

Kuvassa 11 nähdään periaatekuvan mukaiset laitteet käytössä lannoitetehtaalla.



Kuva 11. Siilinjärven näytteenkeruu laitteisto toiminnassa.

### 5.1.3 Mittaus

Absorbtiomenetelmällä kerätty kondensoitunut kaasu viedään keruunäytteenä laboratorioon analysoitavaksi kolme kertaa viikossa. Pesutorneista 1 ja 2 (kuvassa 11 näkyvissä P1 ja P2) tehdään keruunäyte niiden sisältämän nesteen määrän suhteessa. Näytteet esikäsitellään, siten että niiden pH lasketaan suolahapolla 3:een, ja keitetään noin 15 minuuttia kunnes analyysija häiritsevä kaasun kehitys lakkaa. Keruunäyte jäähdytetään ja nostetaan pH 7:ään NaOH:n avulla. Näytteen tilavuus säädetään ionivaihdetulla vedellä lähtötilavuuteensa. (16)

Quattro-analysaattorilla määritetään keruunäytteestä  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ - ja  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ -pitoisuudet. Fluoridipitoisuus mitataan fluoridiselektiivisellä elektrodilla. Veden sulfaattipitoisuus määritetään nefelometrisellä menetelmällä, spektrofotometrillä. (16)

### 5.1.4 Tulokset

Päästötulokset lasketaan laboratoriossa tehtyjen analyysien perusteella. Laboratoriossa saadusta tuloksesta ei voi suoraan päätellä päästöjen määrää, koska

tuloksessa pitää vielä huomioida lämpötila-, paine- ja virtauksen muutokset. Imetty kostea kaasu muutetaan normaalitilassa olevaksi kaasuksi (Nm<sup>3</sup>) kaavalla (9). (16)

$$V_n = \frac{(P - P_v) \cdot T_n \cdot V_a}{P_n \cdot T} \quad (9)$$

$V_n$  = näytekaasumäärä normaalitilassa

$T_n$  = lämpötila normaalitilassa = 273 K

$T$  = Lämpötila kaasukellossa, K

$P_n$  = ilmanpaine normaalitilassa = 760 mmHg

$P$  = vallitseva ilmanpaine, mmHg

$P_v$  = vesihöyryn osapaine näytteenottolämpötilassa, mmHg

$V_a$  = imetty näytekaasumäärä, m<sup>3</sup>

Pitoisuus lasketaan kaavan (10) mukaan. (16)

$$c = \frac{a \cdot V_a}{V_n} \quad (10)$$

$c$  = pitoisuus mg/m<sup>3</sup>

$a$  = pitoisuus keruunäytteessä, mg/l

$V_a$  = kondenssi+pesutorninäytteiden tilavuus, l

$V_n$  = imetty näytekaasumäärä, m<sup>3</sup>

Kuormitus (kg/h) lasketaan kaavan (11) mukaan. (16)

$$kuormitus = \frac{mg/m^3 \cdot 330000 \text{ m}^3/h}{1000000} \quad (11)$$

Kuormitus = kg/h

330000 m<sup>3</sup>/h = poistokaasun määrä

1000000 = milligrammojen muuntaminen kiloiksi

Lopullinen kuormitus lasketaan jokaiselle keruuerälle erikseen. Keruun tulos kerrotaan sen ajanjakson tehtaan käyntiajalla. Erä- viikko ja kuukausitulokset summataan yhteen, jolloin saadaan koko vuoden kuormitustulos. (17)

#### 5.1.5 Huoltotarve

Näytteen keräämisen yhteydessä suoritetaan laitteiston huuhtelu ja yleinen kunnon tarkastelu kolme kertaa viikossa. Kerran viikossa suoritetaan laajempi pesu ja osittainen tiiveyden tarkastus vedellä. Joka toinen kuukausi on letkujen vaihtoa ja paineilmaejektorin pesu. Kaasumittarin vaihto uuteen tapahtuu vähintään kaksi kertaa vuodessa (likaantuminen). Muita huoltotoimenpiteitä tai korjauksia tarpeen mukaan. (16)

Näytteenotin on ollut häiriöaltis ja sitä on sen takia jouduttu valvomaan tarkemmin ja useammin kuin Uudessakaupungissa. Liikkuvalla tekniikalla toimiva näytteenotin on häiriöalttiimpi liikkuvien osien sekä rajujen sääolosuhteiden takia. Siilinjärvellä näytteenottimen moottori sijaitsee piipun ulkopuolella. (7)

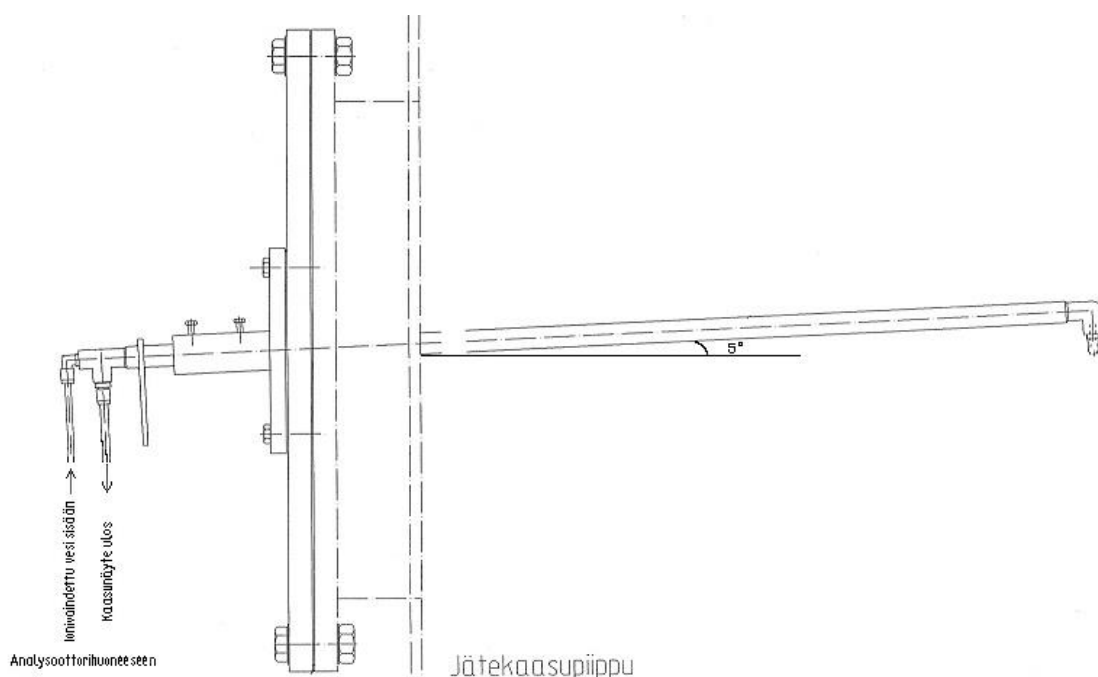
### 5.2 Uudenkaupungin menetelmä

#### 5.2.1 Näytteenotto

Poistokaasupiippu on 55,1 metriä korkea. Näytteenottosondi sijaitsee 46,7 metrin korkeudella merenpinnan yläpuolella. Näytesondin pituus on 1800 millimetriä. (15) Uudessakaupungissa on päädytty kiinteään näytteenottoon virtausmittausten perusteella, jotka osoittivat että keskellä poistokaasupiippua virtaus on tasaisin. Se on helppohoitoinen, koska siinä ei ole liikkuvia osia. Menetelmän valinnassa on auttanut myös ulkopuolisen konsultin lausunto menetelmän toimivuudesta. (18) Näytteenotto tapahtuu isokineettisesti, eli pääkaasuvirran ja näytekaasuvirran nopeudet näytteenottopisteessä ovat yhtä suuria. (8) Näytteenottosondi osoittaa kohtisuoraan poistokaasuvirtaa vasten. Standardin (SFS-EN

13284–1) mukaan häiriöttömän etäisyyden mittausyhteestä tulee olla 18,0 metriä. Uudenkaupungin poistokaasupiipussa pisananerottimen alusta näytteenottopisteeseen on matkaa 23,02 metriä, joten se on 5,02 metriä enemmän kuin mitä standardi antaa ohjeeksi. Piipun kärkeen sen sijaan on matkaa näytteenottopisteestä 8,40 metriä, joka on 9,60 metriä liian vähän. (15)

Näytteenottosondi on käännetty 5° kallistukselle, jotta sen kärkeen ei pääsisi kondenssivettä pilaamaan näytteen edustavuutta. Näytesondin kärjen halkaisija on 6 mm. (15) Kuvassa 12 on esitetty näytteenottosondin rakenne.



Kuva 12. Näytteenottosondin 5° kallistus Uudenkaupungin tehtailla.

SFS–EN 13284–1 -standardin mukaan piipussa oleva sondin kärki pitää olla taivutettu 1,5 kertaisella säteellä sondin halkaisijasta. Sondin kärjen halkaisijan ollessa 8 mm, on sondin kärjessä olevan kaaren säteen oltava 12 mm. (13)

### 5.2.2 Laitteet

Uudenkaupungin mittausjärjestelmä on pidemmälle automatisoitu kuin Siilinjärven. Uudenkaupungin menetelmällä saadaan reaaliaikaisia tuloksia myös absorptiomenetelmällä tehdyistä näytteistä. Uudessakaupungissa on erikseen vielä

online-analysaattorit, jotka mittaavat heti näytteen keruun yhteydessä osan näytteestä. (19) Piipussa on virtausmittari, lämpötilanmittaus, näytteenotto-sondi sekä FTIR-analysaattori, joka mittaa jatkuvatoimisesti samoja asioita kuin mitä kostean kaasun analysaattorikin. (20)

Kostean näytekaasun imeyttäminen tapahtuu piipun yläosassa sondin päädyssä, johon absorptioliuos pumpataan pumpulla (määrä noin 16 ml/min). (18) Kaasu imetään erillisellä pumpulla linjastoon (alipaine säädetään noin 0,015-0,30 bar:iin). (20) Kaasun erottaminen tapahtuu piipun juurella analyysihuoneen seinällä olevalla kaasunerottimella, jossa absorboituneet näytepartikkelit erotellaan analysaattorille ja jäljellä olevat kaasumolekyylit jatkavat matkaansa 4-vaiheiseen pesuritorniin. (8) Kuvassa 13 on esitetty näytteenkeruu- ja online-mittauslaitteisto.



Kuva 13. Uudenkaupungin ADI–2018 analysaattorit.

Pesutorneissa on vuorotellen vettä ja reagensseja kuten Siilinjärvelläkin. Uudenkaupungin lannoitetehtaan (L1) pesuriprosessin kulku on esitetty seuraavassa. Ensimmäiseen pesuriin laitetaan rikkihappoa 20 ml (96 %) sekä vettä 5 litraa. Toiseen pesuriin tulee vain vettä 5 litraa. Kolmanteen 70 ml NaOH (30 %) ja 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sekä vettä 5 litraa. Neljännessä pesurissa on pelkkää vettä 5 litraa. (20)



Pesurien tehtävänä on kerätä näytteestä haihtuvat kaasukuplat talteen, jotta voidaan laskea kokonaispitoisuus mahdollisimman tarkasti. Tätä varten kaasu kiertää vielä 4 pesutornia, joissa kaasusta absorboituvat loput kaasut. (20) Ku-  
vassa 14 on esitetty pesurien sijoittelu Uudenkaupungin tehtailla.



Kuva 14. Uudenkaupungin pesurit.

### 5.2.3 Mittaus

Ammoniumionin ( $\text{NH}_4^+$ ) online-mittauksessa näyte ohjataan byretillä näyteasti-  
aan. Liuos puskuroidaan ja mitataan standardinlisäysmenetelmällä. Referenssi-  
suoran mittausta käytetään näytteenmittaamisen pohjana, jotta tulos voitaisiin  
saada epälineaariseksikin alueella tarkasti. Liian suuret pitoisuudet johtavat lait-  
teen häiriötilaan, jolloin se antaa tulokseksi nollan. Tästä syystä laitteeseen syö-  
tettävä näyte ei saisi olla liian väkevä. (8), (19)

Laboratorioon vietävästä viikkokeruusta suoritetaan useita analyyseja. Ammo-  
nium ( $\text{NH}_4\text{-N}$ )- ja nitraattityppi ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) määritykset suoritetaan Quaatro- lait-  
teella. (21) Fluoridin määrittäminen tehdään potentiometrisesti ja sulfaatin spektrofoto-  
metrisesti. Lisäksi analysoidaan kloridi ( $\text{Cl}^-$ ) saostamalla ja fosfaattifosfori ( $\text{PO}_4^{3-}$ )  
sekä sulfaatti ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) spektrofotometrisesti. (22)



#### 5.2.4 Tulokset

Päästötulokset ilmoitetaan kilogrammoina tunnissa. Näytekaasu määritetään normaalioloissa olevaksi kaasuksi, jonka perusteella lasketaan virtausnopeuden mukainen piipusta poistunut kaasumäärä. Tätä kaasumäärää käytetään pitoisuuden mittauksen avulla määrittämään ammoniakkin ja fluoridin päästöjä piipusta. Kyseessä oleva ajanjakso on yksi viikko. Kaavassa (12) on laskettu mittausjakson ilmanpaineen keskiarvo. (18)

$$P_{ka} = \frac{(P_A - P_L)}{(2 \cdot 133,322)} \cdot 100 \quad (12)$$

$P_{ka}$  = Paineen keskiarvo (mmHg)

$P_A$  = Paine poistokaasukanavassa mittausjakson alussa (hPa)

$P_L$  = Paine poistokaasukanavassa mittausjakson lopussa (hPa)

133,322 = muuntokerroin hPa:sta mmHg:in

Kaavassa (13) on laskettu mittausjakson poistokaasukanavan lämpötilan keskiarvo. (18)

$$T_{ka} = \frac{T_A + T_L}{2} \quad (13)$$

$T_{ka}$  = Lämpötila keskiarvo (°C)

$T_A$  = Lämpötila mittausjakson alussa (°C)

$T_L$  = Lämpötila mittausjakson lopussa (°C)

Kaavassa (14) on laskettu mittausjakson kaasukellon alipaine keskiarvo. (18)

$$P_{ka} = \frac{(P_A - P_L)}{2} \quad (14)$$

$P_{ka}$  = mittausjakson alipaineen keskiarvo (bar)

$P_A$  = alipaine mittausjakson alussa kaasukellossa (bar)

$P_L$  = alipaine mittausjakson lopussa kaasukellossa (bar)

Antoine (23) yhtälön perusmuoto menee kaavan (15) mukaan. Höyry on oletettu 100-prosenttiseksi vedeksi, jonka perusteella on määritetty apukertoimet Antoineen yhtälöön. (18)

$$P = 10^{(A - \frac{B}{C + T_{kanava}})} \quad (15)$$

$P$  = paine (mmHg)

$A = 8,10765$ ;  $B = 1750,286$ ;  $C = 235$

$T_{kanava}$  = lämpötila poistokaasukanavassa ( $^{\circ}\text{C}$ )

Kaavoissa (16 ja 17) on laskettu alipainetta ympäristön ilmanpaineeseen verrattuna, tähän yhtälöön tarvitaan paine ( $P_{ilma}$ ) piipussa, Antoine (23) yhtälöön määritetyt vakiot (3 kpl) höyrynpaineen osalta, sekä lämpötila ( $T$ ) poistokaasupiipussa ja kaasukellossa. (18)

$$P_{kaa} = P_{ilma} - 10^{(8,10765 - \frac{1750,286}{235 + T_{kanava}})} \quad (16)$$

$P_{kaa}$  = alipaine poistokaasupiipussa (mmHg)

$P_{ilma}$  = ilmanpaineen mittausjakson keskiarvo (mmHg)

$T_{kanava}$  = Lämpötila

Kaavassa (17) on laskettu kaasukellossa oleva alipaine. (18)

$$P_{kel} = P_{ilma} - 10^{\left\{ \left[ 8,10765 - \left( \frac{1750,286}{235 + T_{kel}} \right) \right] + (P_k \cdot 750,062) \right\}} \quad (17)$$

$P_{kel}$  = alipaine kaasukellossa (mmHg)

$P_{ilma}$  = ilmanpaineen mittausjakson keskiarvo (mmHg)

$T_{kel}$  = lämpötila kaasukellossa ( $^{\circ}\text{C}$ )

$P_k$  = paine kaasukellossa (bar)

Kaavassa (18) on laskettu lämpötilan ja kaasukellon tilavuus mittaolosuhteissa. (18)

$$V_{ke} = \frac{273,15 + T_{kaasukello}}{273,15 + T_{kanava}} \cdot V_{ka} \quad (18)$$

$V_{ke}$  = kaasun tilavuus kaasukellon lämpötilassa ( $m^3$ )

$T_{kaasukello}$  = kaasukellon keskilämpötila mittaajaksolla ( $^{\circ}C$ )

$T_{kanava}$  = poistokaasun keskilämpötila mittaajaksolla ( $^{\circ}C$ )

$V_{ka}$  = kaasukellon tilavuus mittaajaksolla ( $m^3$ )

Kaavassa (19) on laskettu alipaine-erotus kanavassa ja kaasukellossa kerrottuna lämpötilaerolla korjatulla tilavuudella. (18)

$$V_{tod.} = \frac{P_{kaa}}{P_{kel}} \cdot V_{ka} \quad (19)$$

$V_{tod}$  = alipaine- ja lämpötilakorjattu tilavuus ( $m^3$ )

$P_{kaa}$  = alipaine poistokaasupiipussa (mmHg)

$P_{kel}$  = alipaine kaasukellossa (mmHg)

$V_{ka}$  = kaasukellon lämpötilakorjattu tilavuus mittaajaksolla ( $m^3$ )

Kaavassa (20) on laskettu poistokaasunäytteen tilavuus normaaliolosuhteissa. (18)

$$V_{NTP} = 0,359 \cdot \frac{760 + P_{kel} \cdot 750,062 \cdot V_{tod}}{273,15 + T_{kel}} \quad (20)$$

$V_{NTP}$  = tilavuus normaaliolosuhteissa [lämpötila (273,25 K) ja paine (1 bar)]

$273,15/760 = 0,359$  = korjauskertoimen luvuille

$\frac{1013,2472 \text{ hPa}}{133,322} \cdot 100 = 760 \text{ mmHg}$  = oletettu ulkoilmanpaine

$P_{kel}$  = alipaine kaasukellossa (bar)

750,062 = muuntokerroin (mmHg) NTP (1 bar), 273,15 K = 0 °C

$V_{tod}$  = alipaine- ja lämpötilakorjattu tilavuus (m<sup>3</sup>)

$T_{kel}$  = lämpötila kaasukellossa (°C)

Kaavassa (21) on laskettu pesurinäytteen pitoisuus kg/h:ssa. (18)

$$c_{pesuri} = \frac{c_{pker} \cdot V_{pesuri}}{1000000} \cdot \frac{V_{kanava}}{V_{Näytekaasu}} \quad (21)$$

$c_{pesuri}$  = pesurinäytteen pitoisuus (kg/h)

$c_{pker}$  = pitoisuus pesurien keruunäytteessä (mg/l)

$V_{pesuri}$  = pesurien yhteistilavuus (L1; 20,7 litraa)

1000000 = muuntokerroin (mg) kiloiksi

$V_{kanava}$  = poistokaasukanavan tilavuus normaaliolosuhteissa (Nm<sup>3</sup>)

$V_{Näytekaasu}$  = näytekaasun tilavuus normaaliolosuhteissa (NTP)

Kaavassa (22) on laskettu keruunäytteen pitoisuus käyttämällä hyväksi engineer-kerrointa, joka tehtaalla yksi on 0,35. Se on poistokaasupiipun alan ja halkaisijan suhdeluku. Näytteestä saatu tulos 1 mg/l vastaa tehtaalla 0,35 kg/h:ssa. (18)

$$c1_{keruu} = c2_{keruu} \cdot 0,35 \quad (22)$$

$c1_{keruu}$  = keruunäytteen laskentatulok (kg/h)

$c2_{keruu}$  = keruunäytteen analyysitulok (mg/l)

0,35 = muuntokerroin (1mg/l on tehtaalla 1 kg/h)

Lopullinen kokonaispäästö saadaan yhdistämällä kaavan (23) keruu- ja pesurinäytteiden tulokset yhteen. (18)

$$Kuormitus = c1_{keruu} + c_{pesuri} \quad (23)$$

Kuormitus = kokonaistulos kg/h

$c_{\text{pesuri}}$  = pesurinäytteen pitoisuus (kg/h)

$c_{1\text{keruu}}$  = keruunäytteen laskentatulos (kg/h)

Viikkopäästö saadaan kertomalla kokonaistulos kullekin viikolle kuuluvilla tehtaan käyntitunneilla. Vuosikulutus saadaan yhdistämällä viikkokulutukset keskenään. (24)

### 5.2.5 Huoltotarve

Uudenkaupungin automaattinen emissiomittausjärjestelmä, EMMI huolletaan kerran viikossa, samalla kun kerätään näytteet laboratorioon analysoitavaksi. Viikkohuollossa pesurit tyhjennetään, ne huuhdellaan puhtaalla vedellä ja täytetään samalla tavalla kuin edellä olevassa osiossa on kerrottu (5.2.2). Lisäksi tarkastetaan keruunäyteastian kunto, pestään ja huuhdellaan astiat. Näytelinjastosta tarkastetaan näytteen keräämiseen tarkoitetut astiat. Ne pestään saippualla ja huuhdellaan puhtaalla vedellä. Tämän jälkeen pinnanmittausanturit puhdistetaan mahdollisesta noesta, jota niihin voi ajan mittaan kertyä. (20)

Huollon tärkeimpiin osioihin kuuluu ADI-analysaattorien kunnan tarkastus. Laitteen sisällä olevat elektrodit vaativat jatkuvaa tarkkailua, jotta niiden toimintakunto pysyy optimaalisena. Niiden sisäliuoksia tulee tarkastaa ja elektrodin päässä olevia kalvoja tulee vaihtaa aika ajoin. Analysaattorikaapit vaativat myös huoltoa, jotta linjastoihin ei pääse kertymään ylimääräistä ilmaa. Ilma on poistettava pumppujen avulla ja saatava byreteistä ilmat pois. (20)

Jokapäiväiseen kunnossapitoon ja mittausvarmuuden ylläpitoon kuuluu myös kaasun virtausnopeuden tarkastus, jonka perusteella säädetään näyteimua pii-pussa olevan sondin päässä. Tätä tarkastusta varten seurataan kaasukellon mittaria, jonka vauhti määrittää imunopeuden tarpeen sondin kärjessä. Imunopeuden tulisi olla samanlainen kuin virtausnopeuden poistokaasupiipussa, jotta isokiineettinen näytteenotto toteutuisi. (20)

Mittaussondin kunnosta tulisi myös huolehtia, mutta siihen ei ole Uudessakaupungissa tehty ohjetta eikä systemaattista kunnossapitosuunnitelmaa. Uudessakaupungissa tilanne on parempi kuin Siilinjärvellä, koska siellä näytteenotin on sijoitettu piipun ympärille rakennetun suojavaipan sisälle, eikä se siten ole alttiina sään muutoksille. (25) Emissiomittausjärjestelmää tulisi kuitenkin tarkistaa vuosittain, jopa neljä kertaa vuodessa, jotta virtausmittauksien muutoksiin voitaisiin reagoida vaihtamalla järjestelmän parametreja. (18)

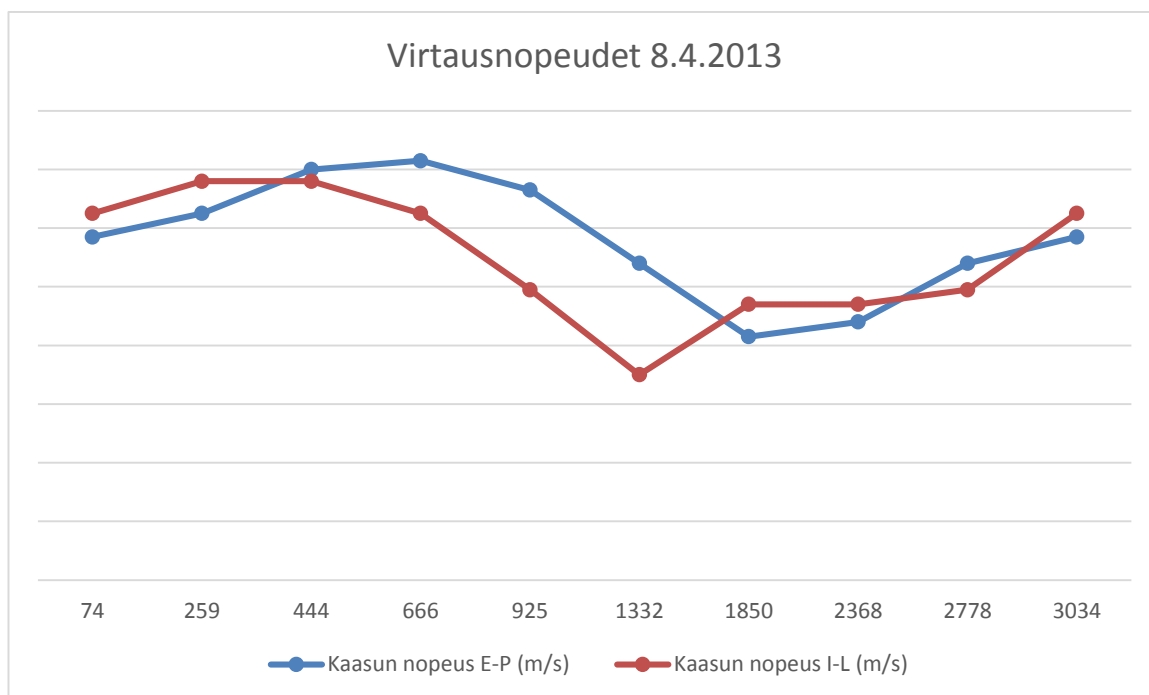
## 6 MITTAUSTULOKSET

Siilinjärvellä tehtiin 8-9.4.2013 poistokaasupiipun virtausmittauksia. Mittausmenetelmänä käytettiin absorptiomenetelmää, joka on myös virallisten näytteiden käsittelymenetelmä. (11) Näytekaasu absorboitiin ionivaihdettuun veteen. Imu pyrittiin saamaan isokineettiseksi alipainepumpulla. Kuvassa 15 on esitetty mittauslaitteisto ja siihen kuuluvat kondenssiastiat, alipainepumppu ja virtausmittari.



Kuva 15. Absorptiomittaukseen käytetty laitteisto.

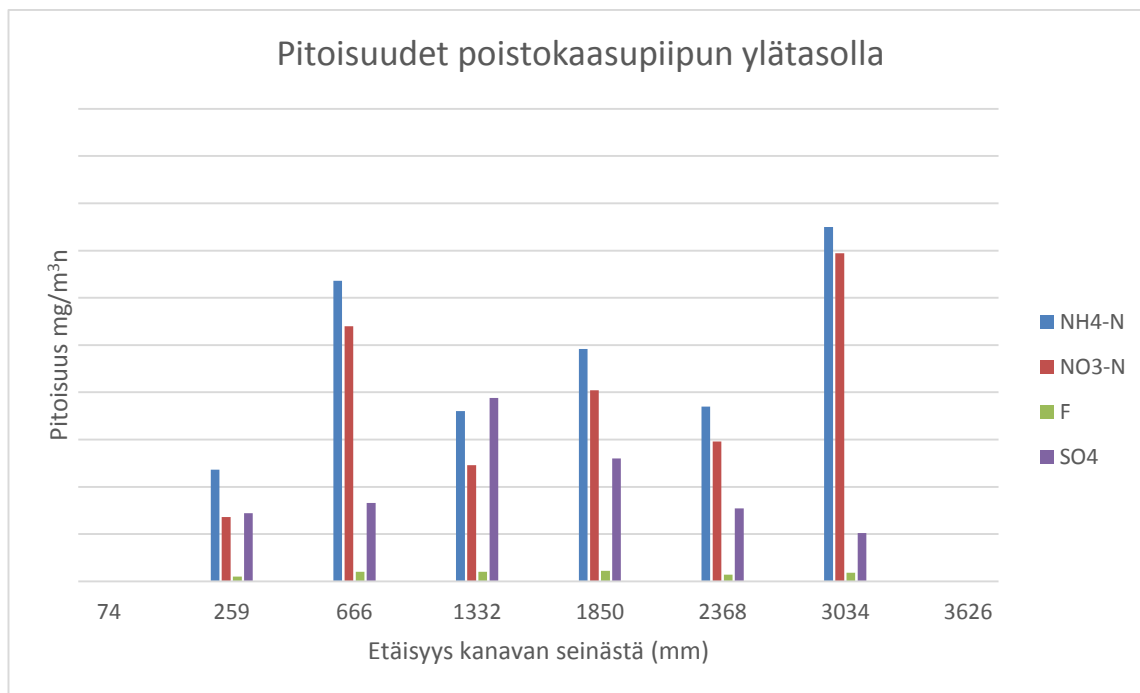
Saadut tulokset olivat ensimmäisen päivän osalta epäluotettavia, koska pitoisuudet eivät yltäneet laboratorion määrittämissä rajoihin, vaan jäivät niiden alle. Tämä aiheutti sen, että tuloksista jouduttiin arvioimaan päästöjen määrä. Toisen päivän mittauksiin nostettiin mittaukseen käytettyä aikaa, jolloin absorptioaika kasvoi ja täten liuoksen pitoisuus saatiin määrittämissä rajojen yläpuolelle. Mittaustuloksista merkittävimmät olivat virtausmittaukset, joiden avulla pystyttiin havainnollistamaan virtausta poistokaasupiipussa. (11) Kuviossa 1 on esitetty virtausmittauksen tulokset poistokaasupiipussa molemmista dimensioista (etelä-pohjoinen ja itä-länsi).



Kuvio 1. Virtausmittauksen tulokset 8-9.4.2013. Virtaus mitattiin kahdesta eri suunnasta etelä–pohjois- ja itä–länsisuunnassa.

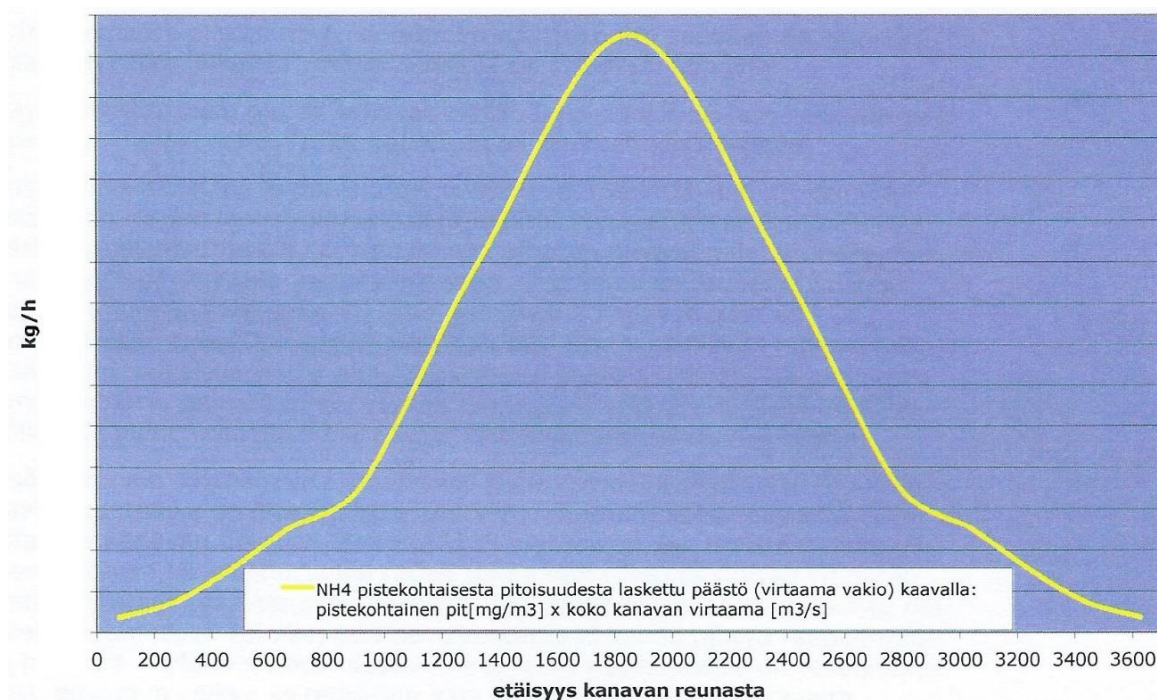
Menetelmien vertailu vaikeutui arvioinnilla tehtyjen tulosten takia, koska menetelmien keskinäinen korrelaatio oli olemattoman pieni (korrelaatiot FTIR vastaan absorbtio 0,5-0,7). (11) En käsittele niitä tuloksia tässä työssä. Tästä johtuen jouduin turvautumaan aikaisempiin tutkimustuloksiin, joiden avulla pyrin saamaan kuvan poistokaasupiipussa olevista pitoisuuksista. Alla olevassa kuviossa 2 on esitetty vuonna 2008 tehtyjen mittausten tuloksia, joiden perusteella keskellä piippua pitoisuusmittaus on kaikkein tasaisin. Keskikohta sijaitsee kohdassa 1850 mm. (26)





Kuvio 2. Poistokaasujen mittaukset vuodelta 2008, piipun ylätasolta.

Virtaus- ja pitoisuusmittausten perusteella on tehty laskennallinen malli  $\text{NH}_4^+$ :n osalta. Tässä mallissa on havaittavissa vielä selkeämmin kuinka suuri merkitys on poistokaasupiipun keskiöllä. Suurin osa päästöistä kulkee keskipisteen kautta kohti piipun päätä. Kuvassa 16 on havainnollistettu tuloksia määrittämällä ne eri kohtiin poistokaasupiippua virtauksen ja pitoisuuden perusteella. Malli on havainnollistava, mutta hyvin karkea yleistys vähäisellä määrällä mittauspisteitä ja toistoja. Mallin todentaminen vaatisi lisämittauksia ja laskentamallin luomisen matemaattisen yhtälön avulla. (27)



Kuva 16. Pitoisuusmittausten laskennallisella mitoituksella saadaan näkyviin keskikohdan merkitys tuloksia määritettäessä.

Kuvasta voidaan havaita pitoisuuden vähentyminen reunaa kohti mentäessä. Tämä tarkoittaa, että reuna-alueiden pitoisuudet ovat niin pieniä, verrattuna keskikohdan pitoisuuksiin, että niitä ei kannata alkaa erikseen mitata. Tämä aiheuttaa vain lisäongelmia analysoinnin ja toistettavuuden kanssa. Reuna-alueiden mittauksella ei välttämättä saada niin suurta etua, että sitä kannattaisi alkaa oikeasti mittaamaan. Tehokkain tapa saada tietää poistokaasun pitoisuudet on mitata poistokaasupiipun keskiosan pitoisuudet. Sen perusteella voidaan matemaattisella mallilla laskea muiden pisteiden todennäköiset pitoisuudet.

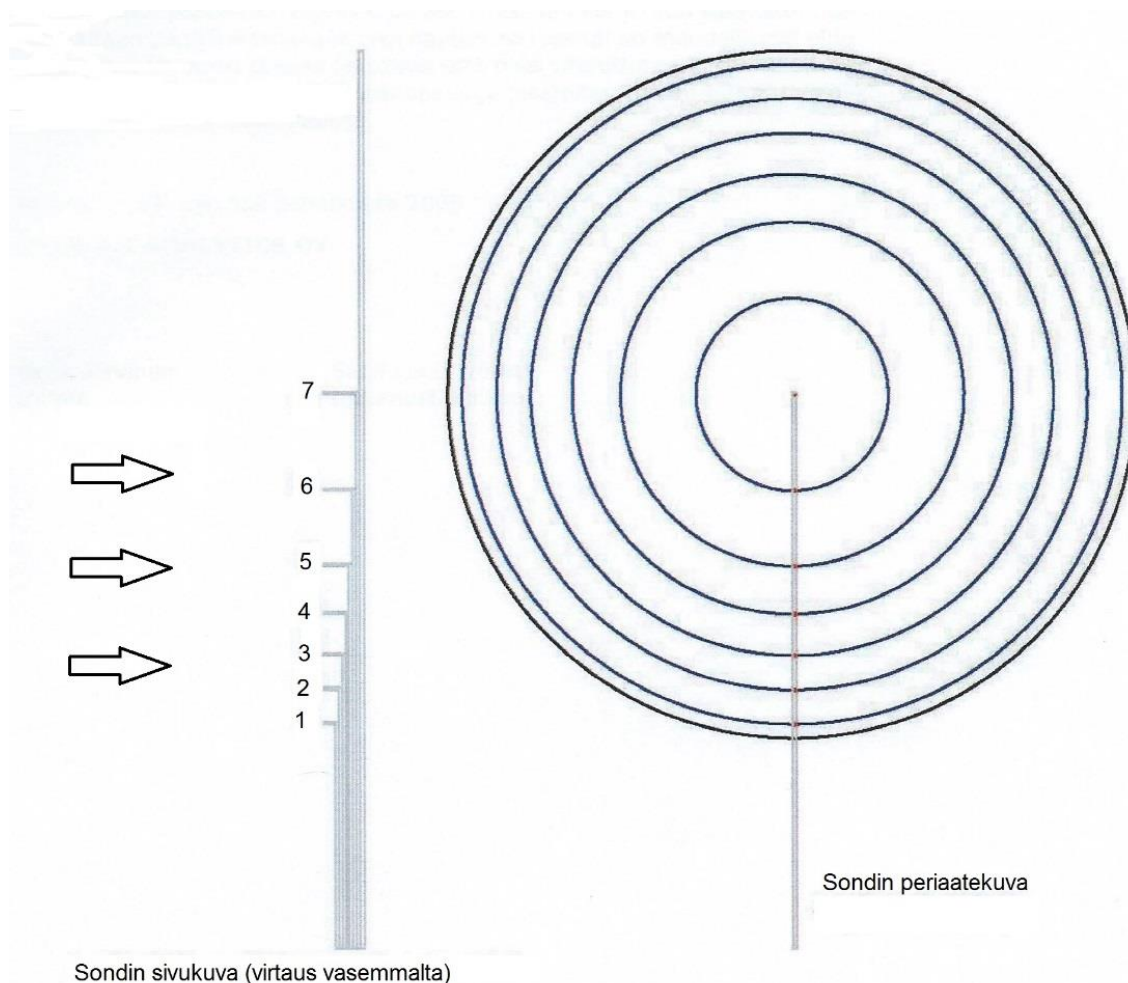
## 7 YHTEENVETO

Kahden eri tehtaan mittausten vertaaminen keskenään oli haastavaa, koska pieniä eroja löytyi valtavasti. Lisäksi oli myös isompia eroja, joiden takia tulosten vertaaminen keskenään on mahdotonta. Näytteenoton prosessikaaviot suhteen eroavat merkittävästi toisistaan, koska näyte kerätään eri tavalla. Siilinjärvellä näyte kerätään kolme kertaa viikossa, kun Uudessakaupungissa tuloksia mitataan vain viikon välein. Tässä kohdassa Siilinjärven menetelmän työllistävä vaikutus on suurempi kuin Uudessakaupungissa. Uudessakaupungissa on lisäksi online-laitteisto, jonka huoltaminen on jatkuvatoimista. Uudenkaupungin menetelmän viikon välein tapahtuva huolto ja näytteenkeruu on mielestäni hieman tulosta vääristävä, koska lämpötila- ja painevaihtelut kirjataan alku- ja loppuarvojen mukaan viikon välein. Siilinjärvellä väli on lyhyempi, vain 2-3 päivää. Pienempi ajanjakso antaa totuudenmukaisempia tuloksia vaihteluista kuin Uudenkaupungin viikon ajanjakso. Pienemmällä ajanjaksolla isot vaihtelut saadaan poistettua mittaustuloksista helpommin. Pitkällä aikavälillä ison lämpötila- tai virtausmuutoksen vaikutus näkyy laskennassa koko viikon, kun pienemmässä ajanjaksossa se poistuu viimeistään kolmantena päivänä.

Mittaustulosten perusteella voidaan päätellä, että kaasuvirtaus on tasaisin keskellä poistokaasupiippua, jossa myös pitoisuudet ovat kaikkein suurimmat. Tämä yhtälö antaa osviittaa siitä, että jatkuvatoiminen mittaus voi tapahtua keskipisteestä. Tätä päätelmää tukee myös Uudessakaupungissa tehdyn menetelmän valintaan vaikuttaneet argumentit, jotka olivat samat kuin mitä Siilinjärvellä havaittiin.

Kattavin tapa saada tulokset edustavaksi olisi rakentaa laitekokonaisuus, jossa poistokaasupiipun poikkileikkauspinta-ala mitattaisiin useasta kohdasta. Tätä tarkoitusta varten olen liittänyt yhdestä raportista löytyneen ehdotuksen tähän työhön. Siinä ehdotetaan piippuun sijoitettavaksi seitsemänpisteinen näytteenotosondi, joka edustaisi koko piipun sisähalkaisijan pinta-alaa tietyissä pinta-alasuhteissa. Tällöin jokainen mittaush kohta keräisi näytettä omalta alueellaan olevalla virtausnopeudella. Tämä varmistaisi isokineettisyyden toteutumisen oikealla tavalla. Epävarmuutta aiheuttaa poistokaasupiipun seinän lähellä olevat

mittauspisteet. Sisäreunassa kulkeva kondensoitunut kaasu häiritsee määrittystä merkittävästi, jolloin näytteenotto ei ole isokineettinen. Kondensoitunut kaasu voi myös kulkeutua suoraan näytesondiin, mikä johtaa liian suuriin tuloksiin. Tästä syystä myöskään tämä malli ei välttämättä anna kaikkein parasta kuvaa päästöistä. Kuvassa 17 on esitetty mittausmenetelmään soveltuvaa näytesondia paremmin.



Kuva 17. Poistokaasupiipun näytesondin kokoonpanossa on seitsemän eri näytteenottopistettä. (26)

Kuvan 16 kuvion perusteella voidaan huomata matemaattisen mallinnuksen olevan myös yksi vaihtoehto päästöjen määrittämisessä. Se yksinkertaistaisi mittauslaitteiden määrän vähentymisellä ja näytteen käsittelyn helpottumisella. Menetelmä perustuisi yhden pisteen mittaukseen, jonka mukaan lasketaan muiden pisteiden päästömäärät. Matemaattinen malli on vielä luotava uusilla mittauksilla,

jotta se voidaan perustellusti ottaa käyttöön ja siihen löytyy asianmukainen dokumentointi. Mallinnus vaatii kokonaan uuden kehitysprojektin ja rahoituksen hankkimista, koska se vaatisi useita mittauksia pitkällä aikavälillä. Hankittu tieto pitää myös käsitellä oikeilla menetelmillä, jotta matemaattinen malli voidaan luoda.

Uudenkaupungin tapauksessa virtausmittaus on asennettuna poistokaasupiipuun, mutta sen tuloksiin ei ole voitu luottaa. Tämä johtuu siitä, että virtaustuloksella on merkittävä vaikutus laskentaan ja näytteenottoon. Uudessakaupungissa tulisi tehdä tarkistusmittauksia useammin, jotta parametrit olisivat mahdollisimman päivitettyt. Standardien mukaan vertailumittaukset tulisi suorittaa vähintään kerran vuodessa, jotta luotettava mittaaminen on mahdollista. Tätä varten olisi luotava huolto-ohjeet, joiden mukaan päästömittauslaitteistoja huollettaisiin sekä tehtäisiin tarvittavat vertailumittaukset akkreditoidun ulkopuolisen tahon toimesta. Tämä tietysti lisää kustannuksia, mutta samalla voidaan varmemmin osoittaa päästöjen todenmukaisuus viranomaisille. Toimintavarmuuden lisääminen on ehdottomasti yksi tärkeimmistä keinoista saada mitattua päästötuloksia luotettavasti myös tulevaisuudessa.

Epävarmuustekijöiden selvittämisen perusteella katson, että edustavimmat tulokset saadaan aikaan kiinteällä näytteenottimella. Siilinjärven menetelmää tulisi kehittää näytteenottimen liikkumisen osalta niin, että se toimisi kiinteällä näytteenottimella. Tämä helpottaa huolto-ongelmia ja parantaa luotettavuutta tuloksiin, koska näytteenotin on paikallaan, piipun keskiosassa. Liikuttavan laitteiston huolto poistuu, mutta näytesondin huoltaminen pitäisi liittää jokavuotiseen huoltoon sisältyväksi osaksi. Näin varmistetaan näytesondin oikea toiminta ja välteetään tukkeutumiset, joita kaasusta kiteytyvät suolat voivat aiheuttaa. Tämä olisi helppo toteuttaa esimerkiksi muun tehtaan vuosihuollon yhteydessä.

## LÄHTEET

1. **Ympäristölupavirasto, Itä-Suomen.** *Yhtiöiden Siilinjärven tuotantolaitoksia koskeva ympäristölupa ja Kemphos Oy:n vesitalouslupa, Siilinjärvi.* s.l. : Itä-Suomen Ympäristölupavirasto, 2006. ss. 62-73. ISY-2004-Y-272.
2. **Yara Suomi Oy.** [Online] [Viitattu: 3. Helmikuu 2014.] <http://www.yara.fi/tietoa-yarasta/yara-global/production-sites/>.
3. **Ruukki, Jukka.** 12, s.l. : Tieteen tiedotus ry, 12. marraskuu 2013, Tiede, Osa/vuosik. 33., ss. 38-43. ISSN 1457-9030.
4. **Euroopan parlamentti ja neuvosto.** *Teollisuuden päästöistä.* s.l. : Euroopan parlamentti, 2010.
5. **Hietanen, Ville.** Lappeenranta : Lappeenranta University of Technology, 2011.
6. **Puheloinen, Eeva-Maija;ym.** *Teollisuuden päästädirektiivin (IED) voimaansaattaminen ja muita ympäristönsuojelulain kehittämisajatuksia.* Ympäristönsuojeluosasto. Helsinki : Ympäristöministeriö, 2011. s. 166. ISBN 978-952-11-3847-8 (PDF).
7. **Turunen, Mikko.** *Siilinjärven mittausjärjestelmän huolto.* Siilinjärvi, 4. huhtikuu 2013.
8. **Saarinen, O.** *Automaattinen emissiomittausjärjestelmä Kemira Agro Oy:n Uudenkaupungin tehtaiden lannoitetehtaille. Laboratorio- ja prosessiteknikkaosasto, Turun teknillinen ammattioppilaitos.* Turku : s.n., 1993. Laboratoriomestaripäättötyö.
9. **G. W. vanLoon, S. J. Duffy.** *Environmental Chemistry.* New York : Oxford University Press Inc., 2000. ss. 130-131.
10. **SYSTEM, Created by 2M.** *BFN, keskipakoispuhaltimet.* Vantaa : Venture Industries, 2010.
11. **Nuutinen, J. ja Isokääntä, O.** *Lannoitetehtaan poistopiipun virtaus- ja ilmapäästömittaukset.* Kuopio : Symo Oy, 2013.

12. **Mäki, T. ja Posio, P.** Savukaasumittaukset. Oulu : Oulun yliopisto, säätötekniikan laboratorio, 2004.
13. **Suomen Standardisoimisliitto.** Kiinteät päästölähteet. Pienten hiukkaspitoisuuksien määrittäminen. Osa 1: Manuaalinen gravimetrinen menetelmä. 2005. SFS-EN standardi 13284-1.
14. **Gasmet.** Käyttöohje. Gasmet CEM II-järjestelmän koulutus. 2013.
15. **Helaniemi, J.** Tekniset piirustukset EMMI-laitteistosta. Espoo : Kemira Engineering, 1993.
16. **Hyvärinen, Ilkka.** Lannoitetehtaan poistokaasun näytteenotto, esikäsittely, analysointi ja kuormituslaskenta. Siilinjärvi : Yara Suomi Oy, Siilinjärvi, 2011.
17. **Koivisto, Raija.** Siilinjärven päästölaskenta. 10. maaliskuu 2014.
18. **Van der Meer, Arie.** Uudenkaupungin menetelmän kehittänyt insinööri. Uudenkaupungin emissiomittausjärjestelmä. 17. helmikuu 2014.
19. **Kanto, M. ja Määttä, T.** Analysaattorin asennus. Uusikaupunki : Metrohm Oy, 2012. Asennusraportti.
20. **Kähkönen, A.** EMMI:n huolto-ohje. Uusikaupunki : Yara Suomi Oy, 2011. Huolto-ohje.
21. **Malinen, Tiina.** Työohje. Lannoitteen vesiliukoisen nitraatti- ja ammoniumtyypen määrittäminen ravinneanalysaattorilla. Uusikaupunki : Yara Suomi Oy, 28. joulukuu 2011.
22. **Isotahdon, Marja.** Työohje. Fluoridin ja fosfaattifosforin määrittäminen vesinäytteistä. Uusikaupunki : s.n., 2. tammikuu 2012.
23. **DDBST GmbH.** Saturated Vapor Pressure. [Online] [Viitattu: 29. tammikuu 2014.] <http://ddbonline.ddbst.de/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe>.
24. **Kesti, Eero.** Development Engineer. Päästöarvojen laskenta. 10. maaliskuu 2014.

25. **Niemi, Seppo.** EMMI:n vuosihuolto. Uusikaupunki, 9. huhtikuu 2013.
26. **Ramboll Analytics Oy.** Lannoitetehtaan poistokaasupiipun mittaukset. Lahti : Ramboll, 24.11.2008. s. 7, Mittausraportti.
27. —. Lannoitetehtaan poistokaasupiipun mittaukset. Hollola : Ramboll, 29.2.2008. s. 8, Väli­raportti.
28. **Metrohm Applikon B. V.** ADI 2018 series Orocess Analyzers. Shiedam : Applikon B. V., 2005. Laitemanuaali.